现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编　游长江

橡胶分析与检验

■ 王慧敏　游长江　编著

XIANGJIAO FENXI
YU JIANYAN

化学工业出版社

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编　游长江

橡胶分析与检验

XIANGJIAO FENXI
YU JIANYAN

■ 王慧敏　游长江　编著

化学工业出版社
·北京·

本书主要介绍了生胶、硫化橡胶、轮胎、胶管、输送带、传动带、橡胶支座、轨道交通和高速铁路橡胶制品、胶辊、密封圈、密封条的检验技术。全书共分为3章，分别是：生胶的分析与测试、硫化橡胶的分析方法、橡胶制品的分析与测试。本书在编写过程中，参考了大量现行国家标准，读者能根据具体的性能要求合理地去分析各类橡胶制品。

本书适于高分子材料专业的学生和橡胶专业技术人员学习使用。

图书在版编目（CIP）数据

橡胶分析与检验/王慧敏，游长江编著．—北京：化学工业出版社，2012.6

（现代橡胶技术丛书）

ISBN 978-7-122-14164-4

Ⅰ．橡…　Ⅱ．①王…②游…　Ⅲ．①橡胶制品-分析②橡胶制品-测试　Ⅳ．TQ330.7

中国版本图书馆CIP数据核字（2012）第082705号

责任编辑：赵卫娟　　文字编辑：李　玥

责任校对：吴　静　　装帧设计：韩　飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号　邮政编码100011）

印　　刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装　　订：三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm　1/16　印张20¼　字数500千字　2012年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899

网　　址：http://www.cip.com.cn

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：58.00元

版权所有　违者必究

前 言

随着我国国民经济迅速发展，人们的产品质量意识不断提高，制造商、消费者、政府和社会各界人士对产品质量都非常关注。近几年，媒体接连不断曝光的质量事件表明，质量是企业的生命。

橡胶制品广泛地应用于各行各业，橡胶制品的质量至关重要。产品质量的控制离不开检验，包括原材料检验、半成品检验和成品检验。市场需求千变万化，产品更新换代的步伐更快，产品开发同样离不开检验。

本书邀请了在橡胶检验领域积累了丰富经验的工程技术人员参与相关章节的编写工作。橡胶和橡胶制品的种类繁多，本书仅介绍了主要生胶、硫化橡胶、轮胎、胶管、输送带、传动带、橡胶隔震支座、轨道交通和高速铁路橡胶制品、胶辊、密封圈、密封条的检验技术。

国内外的检验标准中都非常明确地列出了影响检验结果的各种因素控制要求，在实施某个检测项目时，应执行现行有效的国家标准或国际标准。

本书共分 3 章。第 1 章由迟霞编写；第 2 章由王慧敏编写；第 3 章中轮胎测试部分由迟霞、黄捷编写，胶管测试部分由蔡辉、何孟群、张通编写，输送带、传动带的测试部分由王慧敏编写，橡胶隔震支座测试部分由王进、林达文编写，轨道交通和高速铁路橡胶制品测试部分由王进、彭立群编写，胶辊测试部分由朱泓锁编写，密封圈测试部分由吴丽娟、古年年编写，密封条测试部分由张博、刘秀玲、马翔、杨超编写。全书由王慧敏、游长江统稿。

本书在编写过程中，参阅了大量的现行有效国家标准和其他技术资料，并得到华南理工大学、河源职业技术学院、徐州工业职业技术学院、广州橡胶工业制品研究所有限公司、中国兵器工业集团第五三研究所、株洲时代新材料科技股份有限公司、广州市华南橡胶轮胎有限公司、北京万源瀚德汽车密封系统有限公司、广州胶管厂有限公司、青岛橡六集团有限公司橡六输送带厂、广州加士特密封技术有限公司、湛江市汇通药业有限公司等单位及其专家、工程技术人员的大力支持和帮助。由于协助编写的单位和个人很多，在此恕不一一列举，仅向他们表示衷心的感谢。

尽管全书经过认真校订，但由于编写人员众多、资料来源与编者水平的局限，难免有疏漏和不当之处，敬请读者指正。

编 者

2012 年 4 月

目 录

第1章 生胶的分析与测试 …… 1
1.1 通用橡胶及其共混物的分析方法 …… 1
1.1.1 相对密度测定 …… 2
1.1.2 灰分的测定 …… 2
1.1.3 挥发分测定 …… 4
1.1.4 相对分子质量及其分布的测定 …… 5
1.1.5 凝胶含量测定 …… 11
1.1.6 溶剂抽出物的测定 …… 11
1.1.7 加热减量测定 …… 15
1.1.8 水分测定 …… 16
1.1.9 不饱和度测定 …… 16
1.1.10 溶胀度测定 …… 18
1.1.11 不饱和橡胶中饱和橡胶的鉴定 …… 19
1.2 天然橡胶分析方法 …… 22
1.2.1 杂质含量的测定 …… 22
1.2.2 塑性初值的测定（快速塑性计法） …… 24
1.2.3 塑性保持率（PRI）的测定 …… 25
1.2.4 加速储存硬化值的测定 …… 27
1.2.5 总烃含量的测定（热解法） …… 29
1.2.6 氮含量的测定 …… 32
1.2.7 颜色指数的测定 …… 34
1.2.8 硫化特性测定 …… 36
1.2.9 天然橡胶硫化性能评价 …… 37
1.2.10 水溶物测定 …… 39
1.3 合成橡胶及其共混物的分析方法 …… 39
1.3.1 合成生胶凝胶含量的测定 …… 39
1.3.2 丁苯橡胶及其共混物的分析方法 …… 41
1.3.3 聚丁二烯橡胶及其共混物的分析方法 …… 49
1.3.4 氯丁橡胶分析 …… 53
1.3.5 丁腈橡胶分析 …… 55

1.3.6 聚异戊二烯橡胶分析 …… 58
1.3.7 丁基橡胶分析 …… 59
1.3.8 乙丙橡胶分析 …… 60
1.4 特种合成橡胶分析方法 …… 61
1.4.1 硅橡胶分析方法 …… 61
1.4.2 氟橡胶分析 …… 70
1.4.3 聚氨酯橡胶分析 …… 74
1.4.4 聚硫橡胶分析 …… 77
1.4.5 氯磺化聚乙烯橡胶分析 …… 82
1.4.6 丙烯酸酯橡胶分析 …… 83
1.4.7 氯醚橡胶分析 …… 85
1.5 再生胶分析方法 …… 85
1.5.1 纤维含量测定 …… 86
1.5.2 颗粒含量测定 …… 86
1.5.3 橡胶烃含量测定 …… 86
1.5.4 硫含量测定 …… 86
1.5.5 炭黑含量测定 …… 87
1.6 胶乳的分析检验方法 …… 87
1.6.1 天然胶乳的分析检验方法 …… 87
1.6.2 合成胶乳的分析检验方法 …… 97
参考文献 …… 103

第 2 章 硫化橡胶的分析方法 …… 106
2.1 硫化橡胶化学试验用样品的制备 …… 106
2.1.1 总则 …… 106
2.1.2 样品的制备 …… 106
2.2 硫化橡胶中溶剂抽出物的测定 …… 107
2.2.1 抽提方法概述 …… 107
2.2.2 抽提装置 …… 107
2.2.3 丙酮抽提 …… 107
2.2.4 三氯甲烷抽提 …… 109
2.2.5 总抽提物 …… 109
2.2.6 氢氧化钾-乙醇抽提 …… 110
2.2.7 未皂化丙酮抽出物 …… 111
2.2.8 石蜡烃 …… 111
2.2.9 矿物油 …… 112
2.2.10 快速回流抽提 …… 112

2.3 灰分和无机填料含量的测定 …… 113
2.3.1 灰分仲裁法 …… 113
2.3.2 干法灰分法 …… 114
2.3.3 硫酸盐法测定灰分含量 …… 114
2.3.4 无机填料含量的测定 …… 115
2.4 硫化橡胶胶种的鉴定和测定 …… 123
2.4.1 胶种的预测 …… 123
2.4.2 燃烧特征试验法鉴定胶种 …… 124
2.4.3 热解产物溶液显色试验法鉴定胶种 …… 124
2.4.4 纸上斑点试验法鉴定胶种 …… 125
2.4.5 橡胶特性试验法鉴定胶种 …… 126
2.4.6 红外光谱法鉴定胶种 …… 128
2.4.7 裂解气相色谱法鉴定胶种 …… 131
2.4.8 薄层色谱法鉴定胶种 …… 134
2.4.9 橡胶含量的测定 …… 134
2.5 硫化橡胶中硫化剂分析方法 …… 141
2.5.1 含硫硫化剂的分析 …… 141
2.5.2 不含硫硫化剂的鉴定 …… 149
2.6 薄层色谱法鉴定硫化胶中的促进剂 …… 151
2.6.1 操作步骤 …… 151
2.6.2 比移值 R_f 的计算 …… 152
2.6.3 标准谱图 …… 152
2.6.4 结果判别 …… 152
2.6.5 展开剂及显色剂的选择 …… 152
2.7 硫化橡胶中防老剂的分析方法 …… 153
2.7.1 防老剂的鉴定 …… 153
2.7.2 光度计法测定防老剂 …… 154
2.8 橡胶中炭黑含量的测定 …… 154
2.8.1 硝酸消化法测定炭黑含量 …… 154
2.8.2 热解法测定炭黑含量 …… 155
2.9 无机元素的测定 …… 156
2.9.1 无机元素的鉴定 …… 156
2.9.2 无机元素的测定 …… 158
2.10 硫化橡胶中多溴联苯（PBBs）、多溴二苯醚（PBDEs）和多环芳烃（PAHs）的测定 …… 173
2.10.1 气相色谱-质谱联用测定 PBBs、PBDEs …… 173
2.10.2 液相色谱法测定 PBBs、PBDEs …… 175

2.10.3 气相色谱法测定 PBBs 和 PBDEs …… 176
2.10.4 多环芳烃（PAHs）的测定 …… 176
2.11 硫化橡胶中增塑剂（软化剂）的鉴定 …… 179
2.11.1 三氧化二铝柱色谱分离法 …… 179
2.11.2 薄层色谱法 …… 179
2.11.3 溴化法和亚硫酸钠法 …… 181
2.11.4 红外光谱法 …… 181
2.11.5 其他仪器分析方法 …… 181
2.11.6 特性试验法 …… 181
2.12 硫化橡胶中树脂的鉴定 …… 183
2.12.1 红外光谱法鉴定聚乙烯 …… 183
2.12.2 燃烧试验法鉴定树脂 …… 183
2.12.3 薄层色谱法鉴定聚氯乙烯 …… 183
2.12.4 化学方法鉴定聚甲醛 …… 184
2.13 硫化橡胶中纤维的鉴定 …… 184
2.13.1 纤维试样的准备 …… 184
2.13.2 燃烧法鉴别纤维 …… 184
2.13.3 溶解法鉴别纤维 …… 185
2.13.4 熔点法鉴别纤维 …… 186
2.13.5 密度梯度法鉴别纤维 …… 187
2.13.6 酸碱性试验鉴别纤维 …… 188
2.13.7 着色试验鉴别纤维 …… 188
2.13.8 薄层色谱试验鉴别纤维 …… 188
2.13.9 红外光谱法鉴别纤维 …… 188
2.13.10 其他仪器分析方法 …… 189
2.14 工艺过程中混炼胶分析 …… 189
2.14.1 混炼胶错号或无号分析 …… 190
2.14.2 胶料硫化曲线异常分析 …… 190
2.14.3 硬度异常分析 …… 190
2.14.4 低温性能异常分析 …… 190
2.14.5 耐介质性能异常分析 …… 190
2.14.6 硫化后有气泡 …… 190
参考文献 …… 191

第3章 橡胶制品的分析测试 …… 192
3.1 轮胎 …… 192
3.1.1 概述 …… 192

3.1.2 轮胎成品的分析测试 …… 192
3.1.3 轮胎成品的分析测试仪器设备 …… 203
3.1.4 计算机在轮胎成品分析测试上的应用 …… 206
3.1.5 轮胎成品试验国家标准 …… 206
3.2 胶管 …… 207
3.2.1 概述 …… 207
3.2.2 胶管成品的分析测试 …… 207
3.2.3 胶管成品的分析测试仪器设备 …… 211
3.2.4 胶管成品的分析测试国家标准 …… 214
3.3 输送带 …… 215
3.3.1 概述 …… 215
3.3.2 胶带成品的分析测试 …… 215
3.3.3 输送带成品的分析测试仪器设备 …… 227
3.3.4 输送带成品的分析测试国家标准 …… 232
3.4 传动带 …… 233
3.4.1 概述 …… 233
3.4.2 传动带成品的分析测试 …… 233
3.4.3 传动带成品的分析测试仪器设备 …… 241
3.4.4 传动带成品的分析测试国家标准 …… 243
3.5 橡胶隔震支座 …… 243
3.5.1 概述 …… 243
3.5.2 橡胶隔震支座成品的分析测试 …… 245
3.5.3 橡胶隔震支座的分析测试仪器设备 …… 251
3.5.4 橡胶隔震支座成品的分析测试国家标准 …… 251
3.6 轨道交通和高速铁路橡胶制品 …… 252
3.6.1 概述 …… 252
3.6.2 轨道交通和高速铁路橡胶（减振）制品的分析测试 …… 252
3.6.3 轨道交通和高速铁路橡胶（减振）制品的分析测试仪器设备 …… 259
3.6.4 轨道交通和高速铁路橡胶（减振）制品的分析测试国家标准 …… 260
3.7 胶辊 …… 260
3.7.1 概述 …… 260
3.7.2 胶辊成品的分析测试 …… 261
3.7.3 胶辊成品的分析测试仪器设备 …… 263
3.7.4 胶辊成品的分析测试国家标准 …… 266
3.8 密封圈成品的分析测试 …… 267

3.8.1 概述 …… 267
3.8.2 密封圈成品的分析测试 …… 267
3.8.3 密封圈成品的分析测试仪器设备 …… 289
3.8.4 密封圈成品的分析测试国家标准 …… 296
3.9 密封条 …… 296
3.9.1 概述 …… 296
3.9.2 密封条成品的分析测试 …… 298
3.9.3 密封条成品的分析测试仪器设备 …… 306
参考文献 …… 312

第 1 章　生胶的分析与测试

1.1　通用橡胶及其共混物的分析方法

橡胶通常是由外观、化学性能和物理性能控制产品质量的。这里先介绍外观和取样方法。

(1) 外观　合成橡胶的外观指气味、色泽和形状等，一般凭嗅觉和肉眼观察进行鉴别，不允许含有泥沙和机械杂质等。

天然橡胶过去实行外观分级，即根据生胶干燥情况、清洁程度、弹力大小、透明程度、均匀与否、杂质多少、有无气泡和霉物等方面的因素，进行商品分级。这种分级方法称为国际橡胶分级法。国际橡胶分级法条文烦琐，故一般是参照国际橡胶样本进行比较分级的。

虽然橡胶的外观在一定的程度上能反映橡胶的性质，但是，单凭外观的分级，还不能全面地说明橡胶的质量和使用性能。我国天然橡胶是由外观、化学性能和物理性能控制产品质量的。这种全面评价其性质的方法，是一种比较完善的分级方法。

(2) 取样　用于分析的橡胶样品，取样的基本原则是要取得代表橡胶全貌的平均试样。

① 抽样包数　生胶通常以胶包或包件销售运输，其质量根据橡胶的品种和生产者的不同在 25kg 和 100kg 之间变动。抽样包数按每批总包数的 5%进行抽样，不得故意挑选好的或坏的胶包。检验时，以 20 包为单元抽取 1 包。抽样人一经决定抽取胶包的顺序号数时，每单元一律按顺序抽取该号胶包。每批尾数不足 20 包时也抽 1 包。国际标准按表 1-1 抽样。

表 1-1　国际标准橡胶抽样包数

总包数	<40	40～100	>100
抽样包数	4	7	10

② 采样方法　剥去胶样的包胶或聚乙烯薄膜，除去表面的异物，然后按一定的方法采样。采样的方法有三种，即切取样胶的一角，或割取样胶中间的一片，或用打孔式取样器取胶。采样的数量根据试验的需要而定，一般采取 1～2kg。

③ 制样方法　称取 1000g 采集好的试样，精确至 1g，在清洁的 160mm 炼胶

机（速比为1∶1.15，国际上采用1∶1.25）上薄通10次使试样混匀。炼胶机辊距为1.3mm±0.15mm，辊温为70℃±5℃。最后一次薄通后，将胶料包辊出片，称量试样。出片厚度约2mm。将胶片平铺在聚乙烯薄膜上，冷却后卷好，保存于聚乙烯袋中，备做试验用。轧炼时要注意防止试样的弹崩散失。湿度过大的环境会影响分析结果。

1.1.1 相对密度测定

测定橡胶密度，可以初步估计橡胶的胶种和质量，以及计算胶料的重量和体积。测定相对密度的方法有毛发法（也叫天平法）和比重瓶法两种，比重瓶法适用于干粉、粒料和液体物质的测定。下面详细介绍常用的毛发法。

1.1.1.1 原理

毛发法是基于试样在水中减轻的重量来测定橡胶密度的。本法不适用于薄膜和泡沫试样。

1.1.1.2 测定方法

称取表面光滑无气孔的试样1～2g，精确至0.001g。然后将一小架跨放在天平盘上，将盛有蒸馏水的烧杯放置在小架上。用毛发系住试样，并挂在天平钩上，试样浸没于烧杯的蒸馏水中，稳定后称量。测量蒸馏水温度，查出该温度下水的相对密度。

1.1.1.3 计算

相对密度按式(1-1) 计算：

$$\text{相对密度}=\frac{GD_4^t}{G-G_1} \tag{1-1}$$

式中，G 为试样在空气中的质量，g；D_4^t 为试验时水的相对密度；G_1 为试样在水中的质量，g。

试样相对密度小于1时，要加坠子，使之浸没于水中。加坠子试样的相对密度按式(1-2) 计算：

$$\text{相对密度}=\frac{GD_4^t}{G+G_2-G_3} \tag{1-2}$$

式中，G_2 为坠子在水中的质量，g；G_3 为坠子和试样在水中的质量，g。

1.1.2 灰分的测定

1.1.2.1 概述

天然胶的灰分多数是无机盐类。合成胶的灰分包括未清洗干净的无机配合剂和滑石粉等。生胶中的灰分还包括在运输过程中混入的沙子、铁屑等杂质。铜和锰达到一定程度会影响橡胶的老化性能。灰分太多，生胶吸湿性强，电绝缘性能差。

橡胶灰分的测试方法有两种：方法 A 和方法 B，下面将详细介绍。这两种方法均不包括因混炼胶或硫化橡胶中的无机配合剂而产生的灰分检测。

方法 A 不适用于测定含氯、溴或碘的各种混炼胶和硫化橡胶的灰分。

方法 B 适用于测定含有氯、溴或碘的混炼胶或硫化橡胶，但不适用于未混炼橡胶。

含锂和氟的化合物可能会与石英坩埚反应生成挥发性化合物，致使灰分的测定结果偏低，灰化时应使用铂坩埚。

在所有情况下，这两种灰化方法给出的结果不同，因此在试验报告中必须说明所用的灰化方法。

1.1.2.2　试剂

硫酸（仅用于方法 B），$\rho=1.84\mathrm{g/cm^3}$。

1.1.2.3　仪器

(1) 坩埚容积约为 $50\mathrm{cm^3}$ 的瓷坩埚、石英坩埚或铂坩埚，对于合成生橡胶，可用每克试样至少 $25\mathrm{cm^3}$ 容积的坩埚。

(2) 石棉板面积约为 $100\mathrm{mm^2}$，厚约 5mm，中央开有放坩埚的圆孔，使坩埚约 2/3 的部分露于此板之下。

(3) 本生灯或调温电炉。

(4) 马弗炉，有温控装置，使炉温保持在 550℃±25℃或 950℃±25℃。

1.1.2.4　试样制备

(1) 天然橡胶和合成橡胶试样应从按 GB/T 15340 制得的均化胶样中切取。

(2) 混炼胶试样应该手工弄碎。

(3) 硫化橡胶试样应在开炼机上压成薄片或压碎，也可手工弄碎。

(4) 应注意保证混炼胶和硫化橡胶试样具有代表性。

1.1.2.5　试验

(1) 方法 A　将清洁而规格适当的空坩埚放在温度为 550℃±25℃的马弗炉内加热约 30min，然后放入干燥器中冷却至室温，取出称量，精确至 0.1mg。根据估计的灰分量，称取约 5g 生胶试样或 1～5g 混炼胶或硫化橡胶试样，精确至 0.1mg。将已称量的试样放入在石棉板孔内的坩埚里。在适当排风的通风橱中，用本生灯（或电炉）慢慢加热坩埚，避免使试样着火。如果因溅出或溢出损失了试样，必须重新取样，按上述步骤重做。

橡胶分解炭化后，逐渐升高温度直至挥发性分解产物基本赶尽，只留下干的炭化残余物。将盛有残余物的坩埚移入炉温为 550℃±25℃的马弗炉中（对于混炼胶和硫化橡胶，所用温度可以为 950℃±25℃），微启炉门，通入足量的空气使炭化物完全氧化成为纯灰为止。从炉中取出盛灰的坩埚，放入干燥器中冷却至室温后称量并精确至 0.1mg。将盛灰坩埚再放入 550℃±25℃（或 950℃±25℃）

的马弗炉中加热约 30min，取出放入干燥器中冷却至室温后再称量，精确至 0.1mg。对于生胶，前后两次质量之差不应大于 1mg；对于混炼胶和硫化橡胶，不应大于灰分含量的 1%。如果达不到要求，重复加热、冷却、称量操作，直至连续两次称量结果之差符合上述要求为止。

(2) 方法 B 将选定的清洁空坩埚放在温度为 950℃±25℃的马弗炉内加热约 30min 后，放入干燥器中冷却至室温后称量，精确至 0.1mg。称取 1～5g 混炼胶或硫化橡胶试样并精确至 0.1mg。将称好的试样放入坩埚，然后倒入约 3.5cm^3 浓硫酸于试样上，使橡胶完全润湿。将装有试样的坩埚置于石棉板的孔内，在适当排风的通风橱内用本生灯或电炉慢慢加热。如果反应开始阶段混合物膨胀严重，应撤离热源，避免试样可能的损失。

当反应变得缓慢时升高温度，直到过量的硫酸挥发掉，留下干的炭化残余物为止。将盛有残余物的坩埚移入温度为 950℃±25℃的马弗炉中加热约 1h，直到碳化物被完全氧化成纯灰为止。从马弗炉中取出坩埚放入干燥器中冷却至室温，称量并精确至 0.1mg。然后再将坩埚放入 950℃±25℃的马弗炉中，加热 30min 后取出放入干燥器中冷却至室温，再称量并精确至 0.1mg。

如果两次称量之差大于灰分含量的 1%，则重复加热、冷却和称量的操作步骤，直至两次称量之差小于灰分含量的 1%为止。

1.1.2.6 结果表示

用式(1-3) 计算灰分的质量分数：

$$灰分(\%)=\frac{m_2-m_1}{m_0}\times 100 \tag{1-3}$$

式中，m_0 为试样质量，g；m_1 为空坩埚质量，g；m_2 为坩埚与灰分质量之和，g。所得结果应保留两位小数。

1.1.3 挥发分测定

挥发分的测定有两种方法：热辊法和烘箱法。热辊法不适用于天然橡胶和异戊橡胶，也不适用于在热辊上难以操作的其他橡胶。

1.1.3.1 原理

(1) 热辊法 将试样放在热辊上薄通，直至全部挥发物逸出，计算质量损失，挥发分以质量损失表示。

(2) 烘箱法 取薄片试样放在实验室炼胶机上压碎或手工剪碎，置烘箱中干燥至恒重，计算挥发分。

1.1.3.2 测定方法

(1) 热辊法 称取不少于 250g 试样，精确至 0.1g。放在辊距为 0.25mm±0.05mm、辊温为 100℃±5℃的炼胶机通过 4min 后称量。再通过辊筒 2min，称量。若其质量差小于 0.1g，则认为试样干燥完毕；若质量差大于 0.1g 时，必须

重复上述操作，直到试样的质量差小于 0.1g 为止。

按式(1-4) 计算挥发分：

$$挥发分(\%)=\frac{G-G_1}{G}\times100 \tag{1-4}$$

式中，G 为试样辊压前的质量，g；G_1 为试样辊压后的质量，g。

(2) 烘箱法　称取试样 2.5～3.0g，精确至 0.1mg，剪成宽约 1mm 的条状，置于经称重的直径为 6cm 的称量皿中，移入温度为 70℃±2℃烘箱中，经 10h 后取出放入干燥器中冷却，约 30min 后称量并精确至 0.1mg。重复烘 1h，冷却，称量，直至达到恒重为止。

挥发分按式(1-5) 计算：

$$挥发分(\%)=\frac{G-G_1}{G}\times100 \tag{1-5}$$

式中，G 为试样烘前的质量，g；G_1 为试样烘后的质量，g。

1.1.4　相对分子质量及其分布的测定

橡胶的相对分子质量及其分布是影响其加工性能的重要因素。测定相对分子质量及分子量分布较成熟的方法有黏度法、渗透压法、端基分析法、沸点升高法、冰点降低法、光散射法、超速离心沉降法等。各种方法都有它的优缺点和适用的局限性。各种方法得到的相对分子质量的统计平均也不一样。不同相对分子质量测定方法及其适用范围如表 1-2 所示。

表 1-2　不同相对分子质量测定方法及其适用范围

测定方法	适用相对分子质量范围	平均分子量	测定方法	适用相对分子质量范围	平均分子量
端基分析	$<3\times10^4$	数均	光散射	$1\times10^4\sim1\times10^7$	重均
沸点升高	$<3\times10^4$	数均	超离心沉降速率	$1\times10^4\sim1\times10^7$	各种平均
冰点降低	$<3\times10^4$	数均	超离心沉降平衡	$1\times10^4\sim1\times10^5$	重均、Z 均
气相渗透压	$<3\times10^4$	数均	黏度	$1\times10^4\sim1\times10^7$	黏均
膜渗透压	$2\times10^4\sim5\times10^5$	数均	凝胶渗透色谱	$1\times10^3\sim5\times10^6$	各种平均

上述方法均需一定的仪器设备，测定的速度也较慢，不便于常规测试。因此，在工业上常用相对指标来衡量相对分子质量的大小。常用的相对指标有特性黏度、熔融黏度和熔融指数等，还有更加快速、准确的方法，如沸点升高法采用了双子型沸腾计；渗透压法采用了快速自动平衡渗透计、气相渗透计；光散射法采用了激光光散射仪等。

一般采用分级法测定分子量分布。将试样分成相对分子质量不同的级分，从而得到分子量分布。例如沉淀分级、柱上溶解分级和梯度淋洗分级等。20 世纪 60 年代出现的凝胶渗透色谱法，得到了很大的发展，现已成为一种十分快速、简便、准确的分子量分布测定方法。

本节只介绍应用较广、操作简便的黏度法和凝胶渗透色谱法测定相对分子质量及其分布。

1.1.4.1 黏度法

(1) 原理 黏度法测定相对分子质量是基于特性黏度和相对分子质量之间存在着如下关系：

$$[\eta]=KM^{\alpha} \tag{1-6}$$

式中，$[\eta]$ 为特性黏度；K、α 为经验常数；M 为相对分子质量。

α 值是与溶剂有关的数值，无规线型高分子在良溶剂中，一般 α 值在 0.5～1 之间。至于 K 值，是一个与溶剂体系性质关系不大但随温度而变化的数值，因此应根据高聚物品种、所用溶剂及试验温度选定。

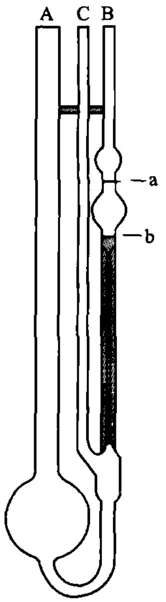


图 1-1 乌氏黏度计
a—上刻度线；
b—下刻度线

(2) 测定方法 乌氏黏度计见图 1-1。称取 0.1～0.2g 试样放入 25mL 容量瓶中，精确至 0.0001g，加入 25mL 溶剂，避光放置待试样完全溶解后，在规定温度的水浴中恒温停放。加溶剂至刻度摇匀，用砂芯漏斗过滤于三角烧瓶中，立即用移液管吸取 15mL 溶液加入已在水浴中恒温的乌氏黏度计中（测定前黏度计须先测定溶剂流出时间作为空白试验，步骤基本与测定试样相同）。封闭管口 C，用注射器缓慢抽气，使溶液经毛细管上升至黏度计圆球上部刻度线 a 上，停止吸气，并使管口 C 通大气，此时液面下降，当液面流经上部刻度线 a 时开动秒表，经下部刻度线 b 时停秒表，记录液面流经两条刻度线间的时间作为第一浓度的流出时间。继续用移液管加入经砂芯漏斗过滤的溶剂 7.5mL 于黏度计内，抽吸液面，使其上升至圆球内 3 次，以使浓度均匀，此时溶液浓度变为约原来的 2/3，恒温 5min 后，同上操作以测定第二浓度的流出时间。再依次加入 7.5mL 和 15mL 溶剂，使溶液浓度变成原始浓度的 1/2 和 1/3，各测其流出时间。如此共得 4 个不同浓度溶液的流出时间。须注意稀释所用溶剂亦须恒温，每一浓度流出时间应测定 2～3 次，取其平均值，一般两次相差不应超过 0.2s。

(3) 特性黏度计算

① 作图法 将所测数据分别代入式(1-7)～式(1-9)，各自计算出 4 个数据。

$$\eta_r=\frac{t}{t_0} \tag{1-7}$$

式中，η_r 为相对黏度；t 为溶液流出时间，s；t_0 为溶剂流出时间，s。

$$\eta_{sp}=\eta_r-1 \tag{1-8}$$

式中，η_{sp}为增比黏度。

$$c=c_0c' \tag{1-9}$$

式中，c 为溶液浓度，g/mL；c_0 为溶液起始浓度，g/mL；c'为溶液相对浓度。

然后根据$\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+Dc$、$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]-Bc$ 的关系（D、B 为常数），以 η_{sp}/c 对 c 及 $\ln\eta_r/c$ 对 c 作图，各连接 4 点成一直线，延伸至两直线相交，交点的截距即为特性黏度 $[\eta]$。

② 一点法　采用作图法测定特性黏度的操作和计算步骤较多。为了简便起见，可以只测一个浓度溶液的数据，即可按下列公式计算出特性黏度。

$$[\eta]=\frac{\eta_{sp}}{c} \tag{1-10}$$

$$[\eta]=\frac{\sqrt{2(\eta_{sp}-\ln\eta_r)}}{c} \tag{1-11}$$

在一般外推法中，常应用以下两个公式：

$$\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+K'[\eta]^2c \tag{1-12}$$

$$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]-B[\eta]^2c \tag{1-13}$$

当 $c\rightarrow 0$ 时，式(1-12) 就简化成式(1-10)。当试样在溶剂中溶解良好时，可以认为 $K'+B=1/2$，将式(1-12) 减去式(1-13)，简化后就得式(1-11)。

(4) 相对分子质量计算　求得试样的特性黏度 $[\eta]$ 后，根据试样品种、所用溶剂和试验温度从表 1-3 中查得两个常数 K 和 α 值，就能按式(1-6) 计算出相对分子质量。

(5) 注意事项

① 每次稀释后，因黏度计上的两个球壁尚有浓度较大的溶液，故必须将溶液吸上 3 次，以使溶液均匀。

② 黏度计使用后，要用溶剂洗涤数次，最后再测定一次溶剂流出时间。此流出时间应与原溶剂流出时间相同。

③ 有些橡胶在溶剂中会产生降解作用，必须采取相应措施防止。例如氟硅橡胶在丙酮中溶解后 2h 即发生严重降解，必须加入 1∶1 盐酸 1～2 滴，溶液配好后应迅速测定。

④ 由于黏度法测定相对分子质量仅适用于稀溶液，故要求所测溶液要在一定的浓度范围内，一般 η_r 值应在 1.1～2.0 之间。当试样相对分子质量较小时，如室温硫化硅橡胶，则试样量可适当增加。

⑤ 当橡胶中有凝胶时，因不能正确算出溶液浓度，所以不能用本法测其相对分子质量。若凝胶很少，则可用砂芯漏斗滤去凝胶后再配制溶液。溶液的浓度可用移液管吸取 10mL 溶液放在已恒重的称量瓶中，真空干燥至恒重后计算。

表 1-3 黏度法测定相对分子质量常数①

橡胶名称	相对分子质量范围/×10³	溶剂	温度/℃	浓度表示法	$K/\times10^4$	α
天然橡胶	0.4～1500	甲苯	25	g/100mL	5.00	0.67
丁苯橡胶		苯	25	g/100mL	5.4	0.66
丁苯橡胶	26.7～1740	甲苯	30	g/100mL	5.4	0.66
丁苯橡胶		甲苯	25	g/100mL	5.25	0.67
顺丁橡胶		甲苯	30	g/100mL	3.05	0.725
顺丁橡胶	53～489	苯	30	g/100mL	3.37	0.715
异戊橡胶		苯	25	g/100mL	5.02	0.67
二元、三元乙丙橡胶		环己烷	30	g/100mL	1.65	0.82
二元、三元乙丙橡胶		十氢萘②	30	g/100mL		
丁基橡胶		苯	25	g/100mL	69.0	0.50
氯丁橡胶	40～1500	甲苯	25	g/100mL	5.0	0.615
丁腈橡胶	25～1000	氯仿	25	g/100mL	5.4	0.68
二甲基硅橡胶		甲苯	25	g/100mL	2.15	0.65
氟硅橡胶		丙酮	25	g/100mL	6.05	0.52
氟橡胶-23		丙酮	30	g/100mL	21	0.50
氟橡胶-23		丁酮	40			
氟橡胶-26		丁酮	40			
羧基亚硝基氟橡胶		全氟正丁胺	40			
氯醚橡胶③		环己酮	50			
丙烯酸酯橡胶		丙酮	25			

① 在本表中未列出 K、α 值的橡胶中，可通过测定其特性黏度来判断相对分子质量的大小。

② 含 0.1%防老剂。

③ 氯醚橡胶相对分子质量测定方法如下：称取 0.1g 样，以环己酮（含 0.5%防老剂 264）作溶剂，125℃下搅拌 3h 使试样溶解；用砂芯漏斗过滤溶液于容量瓶中，加溶剂至刻度，用一点法测其特性黏度；滤出的凝胶在 106℃下烘至恒重，算出其含量；计算溶液浓度时，试样质量应减去凝胶量。

1.1.4.2 凝胶渗透色谱法

凝胶渗透色谱（gel permeation chromatography，简称 GPC）可以用来快速、自动测定高聚物的平均分子量和分子量分布，并可用作制备窄分布高聚物试样的手段，在分离、纯化和分析低分子混合物方面也有重要作用。因此，自 20 世纪 60 年代出现后获得了飞速的发展和广泛的应用。

(1) 原理 凝胶渗透色谱原理是体积排除起主要作用。在色谱柱中装填的多孔填料，其表面和内部有着各种大小不同的孔洞和通道，当被分析的试样随着洗提溶剂引入柱子后，在溶剂的洗提过程中，大小不同的分子就得到了分离，最大的分子首先被洗提出来，最小的分子最后被洗提出来。

(2) 凝胶渗透色谱仪 在 GPC 仪中，泵和检测器是最重要的。常用的有恒压泵（如气动放大泵）和恒体积泵（如机械往复泵、隔膜泵、螺旋泵等）两类。

检测器应用较多的是一种称为示差折光检测器的光学系统。光束可从光源经聚光后通过一光栏，再经准直镜变成平行光束。此平行光束通过池（池由分别流过溶剂和试样溶液的参比池和试样池构成），经溶剂和试样溶液折射后由反射器反射回来，再次通过池、准直镜，经光学调零器，到分束器，在此光束分成两束，分别进入光电池（或光电管）。当试样池和参比池内都是纯溶剂时，调节光学调零器，使两光电池的信号差为零。当试样池流过试样溶液时，由于折射率的改变，光束产生偏折，在光电池上产生不等的光电流（其差值与溶剂和试样溶液的折射率差成正比），经放大器放大后输入记录仪。

在简易实验室中，还可以使用玻璃制的 GPC 简易装置。这个装置的泵采用低压微量泵或注射器加压（甚至可用液体本身的静压代替）。柱下端有一砂芯玻璃滤片，柱长数米，下接一虹吸球，定量收集分离的级分。在收集的级分中加入沉淀剂后，放置一定时间，用分光光度计测定浊度。

(3) 测定方法

① 凝胶的制备和装柱　GPC 中常用的凝胶可分为有机物和无机物两类。有机物如聚苯乙烯凝胶，无机物如微球型多孔硅胶。

聚苯乙烯凝胶是苯乙烯和二乙烯基苯在稀释剂存在下乳液聚合制得。改变苯乙烯和二乙烯基苯的比例，可改变凝胶的硬度；改变稀释剂的性质，可改变凝胶的孔径，从而改变其渗透分子的能力。微球型多孔硅胶可先用水玻璃和硫酸作为原料制备微球型细孔凝胶，然后进行扩孔处理。扩孔的方法有加熔盐焙烧和水蒸气加压两种。控制熔盐的种类和焙烧的温度或水蒸气压力，可制得不同孔径的硅胶。

凝胶装柱有干湿两种方法。干法是直接加入，湿法是浸于溶剂中加入。两种方法都必须边加凝胶边振动柱，操作也必须十分仔细，才能得到重现性良好的柱。对于聚苯乙烯的装柱，还有一种方法，即将凝胶悬浮于丙酮和过氯乙烯混合溶剂中制成浆，用泵打入柱中，再用四氢呋喃（溶剂）冲洗。

柱子装好后，要测定其分离效率。柱的分离效率一般用理论塔数或塔板高度表示。

② 体系和试验条件的选择　对一定的聚合物而言，体系的选择主要指溶剂和温度的选择。

对 GPC 的溶剂一般要求低黏度、高沸点、不溶解柱中凝胶和不与凝胶起化学反应。在实际使用时，还有一些特殊要求如使用有机凝胶，则要求溶剂能浸润此种凝胶。就检测器而言，如使用示差折光检测器，则要求溶剂与试样溶液的折射率差要大，以便得到较高的灵敏度，如使用红外、紫外检测器，则要求溶剂对所选用的光吸收较少，如果用火焰离子化检测器，则要求溶剂的沸点相对低一些（相对于试样溶液而言），便于蒸发除去。就溶剂的纯度而言，也与检测器类型有关，如示差折光检测器，要求溶剂纯度较高。一般来说，检测器灵敏度越高，要求溶剂的纯度也越高。总之，具体的选择要考虑多种因素而定。

试验温度通常是室温，对于在室温条件下不溶或难溶的聚合物，则采用高温。

体系选择后，即可在仪器上进行试验。先调整检测器零点，待仪器基线稳定后，从进样阀加入试样溶液，在记录仪上即绘出检测器响应对时间的曲线，同时按一定的淋洗体积间隔做标记。检测器响应通过仪器校正，可转换成浓度；淋洗体积通过校正，可转换成相对分子质量。

对于一定的体系、一定的柱子，影响淋洗体积（这里指峰值淋洗体积）和分离效果的主要因素是试样溶液的流速和浓度。流速对柱分离效率的影响通常是，降低流速提高柱的分离效率，但会使分离时间增长。浓度对淋洗体积的影响是，随试样溶液注入量增多，淋洗体积偏大。试样溶液注入时间越长，淋洗体积也偏大。因此，要求试样溶液尽可能为低浓度，且注入时间要短而恒定。

(4) 数据处理

① 校正：如前所述，从 GPC 试验所得检测器响应对淋洗体积的关系，必须通过校正转换为浓度对相对分子质量的关系。

② 检测器响应与浓度之间的关系：常用测量总峰面积作为加入聚合物的总重量，然后求出聚合物分布的各个淋洗体积的面积分数，两者相乘即得此淋洗体积的浓度。

淋洗体积与相对分子质量的关系，可通过已知相对分子质量的标准试样来建立。目前能作为标准试样的聚合物仅有单分散的聚苯乙烯，它是用阴离子活性聚合制备的。

从聚苯乙烯标准试样得到的相对分子质量与淋洗体积关系曲线（即校正曲线），不能直接应用于其他聚合物体系，必须通过“普适”校正才可应用。

从试验得知，对于不同类型（包括不同的构型）的聚合物体系，其流体力学体积 V_0（表征高分子在溶液中流动特性的一个体积参数，可用特性黏度 [η] 和相对分子质量 m 的乘积表示）与淋洗体积之间的关系都在同一条直线上，因此可通过流体力学体积进行“普适”校正。

③ 还有一种“十点法”，即先如上所述读出高度差 H_i，再算出累积高度，进一步算出累积高度分散（归一化），画出积分分子量分布曲线，然后在曲线上读出 $i=0.05$、0.15、0.25、…、0.95 等 10 点的 M_i 值，按式(1-14) 和式(1-15)计算平均分子量和重均分子量。

$$\overline{M}_n = \frac{10}{\sum_{i=1}^{10} \frac{1}{M_i}} \tag{1-14}$$

$$\overline{M}_w = 0.1\sum_{i=1}^{10} M_i \tag{1-15}$$

此法计算方便，但有时导致 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$ 偏高。

1.1.5 凝胶含量测定

橡胶中凝胶含量大时，会影响加工工艺和硫化胶的性能。这里介绍凝胶含量的两种测定方法。

测定原理是在苯等有机溶剂中溶解橡胶试样，一般经放置24h后的不溶物即为凝胶。

1.1.5.1 砂芯漏斗法

称取0.2g干胶试样，精确至0.0002g，放入300mL带塞三角瓶中，加入苯50mL，在常温下于暗处放置24h，并经常摇动使试样溶解。将试样溶液倒入砂芯漏斗进行抽滤，用苯洗涤容器和漏斗内容物。然后将砂芯漏斗移入80℃±2℃烘箱中烘至恒重。

凝胶含量按式(1-16)计算：

$$凝胶含量(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \tag{1-16}$$

式中，G_2为砂芯漏斗和凝胶含量，g；G_1为砂芯漏斗质量，g；G为试样质量，g。

1.1.5.2 笼网测定方法

称取0.3g试样，精确至0.001g，置于已恒重的不锈钢笼网内（不锈钢笼网需浸泡在浓硝酸中处理，然后用蒸馏水洗涤数次，在100℃下干燥3min方可使用），关闭笼子小门，浸于盛有100mL苯的广口瓶中，塞紧盖子，避光静置24h后取出笼子，放在已恒重的铝盘中，置于100℃真空烘箱中烘2h。取出放在干燥器中冷却至室温，然后在天平上称重。凝胶含量按式(1-17)计算：

$$凝胶含量(\%)=\frac{G_1-G_2-G_3}{G}\times 100 \tag{1-17}$$

式中，G_1为笼子、铝盘、凝胶总质量，g；G_2为铝盘质量，g；G_3为笼子质量，g；G为试样质量，g。

1.1.6 溶剂抽出物的测定

在天然橡胶丙酮抽出物中有自然存在的非橡胶成分，如脂肪酸、甾醇和类酯化合物。合成橡胶有机溶剂抽出物主要包括低分子量的聚合物和单体，聚合后处理过程中未清洗干净的助剂如脂肪酸、皂类、拉开粉以及橡胶防老剂等。充油橡胶中的油类也能被有机溶剂抽出。产生老化时，有机溶剂还能将老化物抽提出来。

橡胶溶剂抽出物的测定有两种方法，一种是仲裁用试验方法（方法A），另一种是快速抽提法（方法B）。两种方法均适用于生胶（天然橡胶和合成橡胶）及其混炼胶和硫化橡胶。

(1) 原理

方法A原理：将称重后的单个橡胶试料置于索氏抽提装置，采用适当的溶

剂抽提，然后经过蒸馏或蒸发除去溶剂，干燥，称量抽出物的质量。

方法 B 原理：在沸腾的适宜溶剂中，对称重后多个试样进行抽提，然后在干燥箱内加热除去溶剂，冷却，分别称量每个试样的质量。

(2) 试剂 除非另有规定，使用的试剂均为分析纯试剂。推荐使用的溶剂见表 1-4。

表 1-4 推荐使用的溶剂

橡胶种类	生胶和混炼胶用溶剂	硫化胶用溶剂
异戊橡胶(IR)、天然橡胶(NR)	丙酮	丙酮
丁苯橡胶(SBR)	乙醚/甲苯共沸液(ETA)	乙醇/甲苯共沸液(ETA)
氯丁橡胶(CR)	异丙醇	甲醇
丁腈橡胶(NBR)	异丙醇	异丙醇
丁基橡胶(IIR)	丙酮	丙酮

注：1. 当用丙酮抽提时，部分丙酮会转化为高沸点的二丙酮醇；由于这种物质的存在，溶剂在干燥时难以蒸发，因此应采用不同的溶剂或快速抽提法重复抽提。

2. 乙醇/甲苯共沸液（ETA）：乙醇：甲苯＝70：30（体积比）的溶液混合在新煅烧的 CaO 中回流 4h，收集蒸馏温度不超过 1℃的中间馏分，若使用的是无水乙醇，则无需用 CaO 干燥。

表 1-4 列出了各类橡胶的推荐溶剂，但在某些情况下也可用其他溶剂。例如，当抽出物是用于薄层色谱定性测定或抽提物不作定量测定时，乙醇更适用于 IR、NR 和 SBR 的硫化胶。

采用方法 A 和方法 B 不一定能获得相同的测定结果；同种方法采用不同的溶剂，也不一定能获得相同的测定结果。由于平衡关系的建立，方法 B 获得的结果通常低于方法 A 获得的结果，尤其应用于质量大的试样测定时。

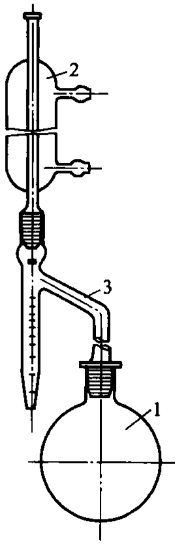


图 1-2 Ⅰ型玻璃抽提装置
1—回收瓶；2—冷凝器；3—索氏抽提器

(3) 仪器

① 抽提装置

a. Ⅰ型全玻璃抽提装置 包括一个回收瓶、一个外面有套的索氏抽提器和一个冷凝器，见图 1-2。

b. Ⅱ型全玻璃抽提装置，包括一个 250mL 回收瓶、一个冷凝器和一个由洁净金属丝悬挂着的抽提杯，见图 1-3。Ⅱ型全玻璃抽提装置中对玻璃仪器的要求见表 1-5。

c. Ⅲ型全玻璃抽提装置，包括一个 250mL 回收瓶、一个冷凝器和一个带有侧管的索氏抽提器，见图 1-4，典型的索氏抽提器的体积是 100～200mL，没有抽提杯。

注意：这里描述了三种抽提装置，有相同功能的其他任何一种装置也可以使用。

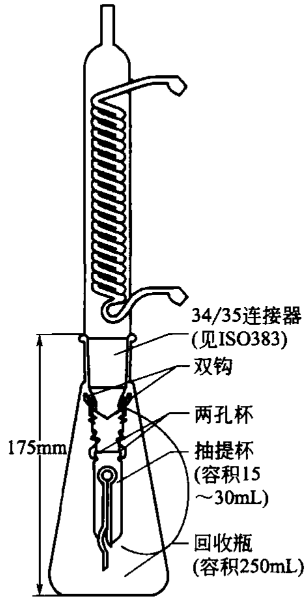


图 1-3 Ⅱ型全玻璃抽提装置

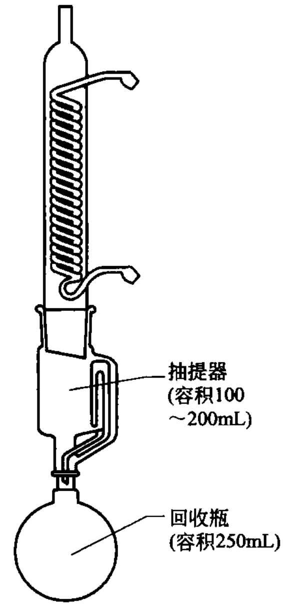


图 1-4 Ⅲ型全玻璃抽提装置

表 1-5 Ⅱ型全玻璃抽提装置中对玻璃仪器的要求

抽提杯容积/mL	连接器		回收瓶容积/mL
	A	B	
15～30	34/35	24/29	150
50～60	40/45	34/35	250

注：见 ISO 383。

② 蒸馏头和冷凝器　蒸馏头和冷凝器应与抽提装置配套，用于蒸馏抽提后的溶剂。

③ 烘箱　温度可控制在 100℃±2℃。

④ 滤纸或尼龙滤布　在抽提前用与抽提相同的溶剂进行抽提处理。

⑤ 筛子　孔径为 150μm（100 目）。

⑥ 加热装置　不见明火，可控温度。

(4) 制样　对于方法 A 和方法 B，生胶、混炼胶的取样按照 GB/T 15340 的规定，让其通过辊距不超过 0.5mm 的冷辊。硫化橡胶的取样按照 GB/T 17783 的规定。

试样的制备可能会影响结果，这主要是由于试样的制备过程会影响橡胶在溶剂中溶胀能力和橡胶抽出物在溶剂中的溶解能力。

(5) 试验步骤

① 方法 A 试验步骤

a. 从制备的试样中平行取样，称取 3～5g 样品（m_0），精确至 0.1mg。

b. 选定的回收瓶在 100℃±2℃烘箱中干燥后取出，放在干燥器内冷却至室温称重（m_1），精确至 0.1mg。

c. 将已称量好的样品用滤纸或尼龙滤布卷成一个松散的卷，这样样品不会掉出和黏结。如果样品是小块状，则用滤纸或尼龙滤布包成疏松的小袋。用干净的绳子扎紧试料袋，把试料袋放在合适的抽提装置内（见图 1-1～图 1-3），打开加热装置和冷凝水，调节抽提速度，控制蒸馏出的溶剂从抽提杯中回流的次数为每小时 10～20 次，抽提 16h±0.5h。

d. 加热结束后关闭加热装置，冷却仪器，关闭冷凝水，移走抽提装置或虹吸杯。若橡胶样品不做其他试验，可弃去。

e. 移走回收瓶，在其上安装蒸馏头及冷凝器，将大量溶剂蒸馏至其他的回收瓶中，浓缩至原瓶中保留约 0.5cm 高的溶剂。也可以用旋转式蒸发器来进行蒸馏。如果不需要进一步试验，馏出液可丢弃。

注意：也可将回收瓶打开，在加热装置上缓慢加热，挥发掉溶剂；但这只能在国家健康和安全条款准许而且有通风橱的条件下进行。

f. 将回收瓶和剩余物在 100℃±2℃烘箱中干燥 2h，然后把回收瓶从烘箱中移出，在干燥器中冷却，称重（m_2），精确到 0.1mg。

g. 用相同的方法做一空白试验，使用与样品测试中相同的装置及等量的溶剂，但不加入样品，测试步骤与加试料的步骤相同，称重（m_3），精确至 0.1mg。

② 方法 B 试验步骤

a. 从制备的试样中平行取样，质量为 90～110mg，剪成可分辨的形状，称重（m_4），精确至 0.1mg。

b. 安装抽提装置（见图 1-1～图 1-3），但只连接冷凝器和回收瓶。索氏抽提器、抽提杯和虹吸杯都不需要，样品直接放在溶剂中。另外，能够使溶剂和样品沸腾的器皿也可使用，如用玻璃表面皿覆盖的烧杯，或用一个盛有冷水的烧杯覆盖在另一个烧杯上都可使用。溶剂的体积应保持不变，如有蒸发，应用新的溶剂补充。

c. 按每个样品加 25mL 的溶剂计算，250mL 的瓶中最多可加 6 个样品，150mL 的瓶中可加 4 个样品，打开加热装置和冷凝水，回流 60 min。

d. 加热结束后，关闭加热装置、冷却抽提装置，关闭冷凝水，从冷凝器上移走回收瓶，将瓶中的内容物倒在一个干净的 150μm 的筛子中，收集抽提样品，按规定将溶剂弃去。样品中粒径较小的橡胶在过滤中可能会损失。在这种情况下，应重新取样分析。

e. 将经抽提的样品用吸收纸吸去多余的溶剂，然后在 100℃±2℃烘箱中干燥 30min 或干燥样品至 10min 内质量变化小于 0.1mg。

f. 在干燥器中冷却样品约 10min，称重（m_5），精确至 0.1mg。

(6) 结果的计算与表示 方法 A 溶剂抽出物用质量分数表示，抽出物的质量分数（w_A）按式(1-18) 进行计算：

$$w_A(\%)=\frac{m_2-m_1-m_3}{m_0}\times 100 \tag{1-18}$$

式中，m_0 为试料的质量，g；m_1 为干燥后回收瓶的质量，g；m_2 为干燥后回收瓶和抽出物的总质量，g；m_3 为空白样的质量增量，g。

方法 B 溶剂抽出物以质量分数表示，抽出物的质量分数（w_B）按式(1-19) 进行计算：

$$w_B(\%)=\frac{m_4-m_5}{m_4}\times 100 \tag{1-19}$$

式中，m_4 为抽提前试料的质量，mg；m_5 为经抽提和干燥后试料的质量，mg。

方法 A 或方法 B 的试验结果均采用平行试验测定结果的平均值。

(7) 允许偏差 当抽出物含量大于或等于 10%时，两次平行测量结果的差的绝对值不大于 0.30%；当抽出物含量小于 10%时，两次平行测量结果的差的绝对值不大于 0.25%。

1.1.7 加热减量测定

1.1.7.1 原理

用加热的方法测定生胶中水分和易挥发物（包括单体、低分子量聚合物和充油橡胶中的低温挥发油）的含量，称为加热减量（或挥发分）测定。

1.1.7.2 测定方法

称取 2～3g 未经轧炼的试样，精确至 0.0002g，剪成约 1mm 细条或胶粒，置于已恒重的 ϕ40mm×30mm 的称量瓶中，倾斜盖之，在恒温箱内加热 2～3h，取出放入干燥器中，冷却至室温（约 30min），然后称量，精确至 0.1mg。重复烘 1h，冷却称量直至恒重。

1.1.7.3 计算

加热减量按式(1-20) 计算：

$$\text{加热减量}(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \tag{1-20}$$

式中，G_2 为试样和称量瓶加热前质量，g；G_1 为试样和称量瓶加热后质量，g；G 为试样质量，g。

对不同种类的橡胶，烘箱的加热温度不同。烟片胶、绉片胶、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶，加热温度为 120℃±2℃，加热时间为 2h。颗粒橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等一般合成橡胶，加热温度为 105℃±2℃，加热时间为 2h。硅橡胶、氟橡胶加热温度为 150～200℃，加热时间为 3h。

1.1.8 水分测定

1.1.8.1 原理

由于橡胶与甲苯互容，而水与甲苯不互容，将橡胶与甲苯在一定的温度下混合回流，蒸馏出橡胶中的水分，计算其含量。

1.1.8.2 测定方法

称取 25g 剪碎的试样，精确至 0.01g，置于水分测定器的圆底烧瓶中，加入 100mL 甲苯或二甲苯溶剂。冷凝器通冷却水后，用预先加热至 120℃的油浴（或砂浴）加热圆底烧瓶。当温度升到 170℃时，维持此温度继续加热，至收集器中水层在 10～15min 内体积不变为止。若冷凝器内部附有水珠，须继续加热至溶剂沸腾把水珠带下，待冷却至室温时读取水的体积。如果收集器中溶剂浑浊，可将收集器浸在热水中 20～30min，使其分层，冷却后读数，同时做空白试验。

1.1.8.3 计算

水分含量按式(1-21) 计算：

$$水分(\%)=\frac{V-V_1}{V}\times 100 \tag{1-21}$$

式中，V 为测量样品的水分收集器中水的体积，mL；V_1 为空白试验水分收集器中水的体积，mL。

1.1.9 不饱和度测定

生胶的不饱和度是指 1kg 橡胶中含有双键的物质的量。

天然橡胶含有的不饱和键有规则地分布在整个橡胶分子的长链中，化学反应能力强，可以进行加成、取代、环化等，对橡胶的硫化、老化有重要的影响。

丁基橡胶的不饱和度对其性能有很大的影响。不饱和度增加，拉伸强度和伸长率减小，耐臭氧性能下降，而定伸应力和硬度增加。压缩变形、耐寒性、耐热性随着不饱和度的变化有所改变。

乙丙橡胶的不饱和度较低，硫化性能较差，常在主链上引入含有双键的第三单体（如双环戊二烯、亚乙基降冰片烯等）以增加其不饱和度，改善硫化性能。但不饱和度过高，又使硫化胶的耐臭氧性能降低，所以要适当控制不饱和度。

1.1.9.1 原理

卤素能与不饱和键起加成反应，因此可用碘量法测定生胶的不饱和度。

1.1.9.2 测定方法

(1) 天然橡胶不饱和度的测定方法 取适量的生胶以丙酮/石油醚抽提，在 50℃真空烘箱中干燥至恒重。称取 0.1g 试样，精确至 0.0002g，放入 500mL 碘瓶中，加入 75mL 二硫化碳，停放过夜。加入 25mL 韦氏溶液充分摇匀。以 15% 碘化钾溶液润湿瓶塞（勿使溶液流入瓶内），在暗处停放 1h。加入 25mL 新配制

的 15%碘化钾溶液和 50mL 纯水，洗净瓶塞，洗涤的水并入瓶内。用 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定游离的碘，溶液呈淡黄色时，加入 5mL 1%淀粉指示剂，再继续滴定至蓝色消失。同时做空白试验。

$$\mu_s=\frac{(V_0-V_1)c_B}{2G\times 1000}\times 1000=\frac{(V_0-V_1)c_B}{2G} \tag{1-22}$$

式中，μ_s 为不饱和度，mol/kg（双键/橡胶）；V_0 为滴定空白硫代硫酸钠标准溶液的用量，mL；V_1 为滴定试样硫代硫酸钠标准溶液用量，mL；c_B 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；G 为试样质量，g。

(2) 丁基橡胶不饱和度的测定方法　称取 0.5g 剪成小块的试样，精确至 0.0002g，置于 500mL 锥形烧瓶（或碘量瓶）中，加入 100mL 四氯化碳，回流 30～45min 或直至在光线下仔细检查无橡胶颗粒为止［对不饱和度为 1.25%（摩尔分数）以上的橡胶应取 0.25g 试样，并保持试剂至少为 10 倍过量］。冷却至室温，加入 5mL 20%三氯乙酸的四氯化碳溶液。边摇动边加入 25mL $c(1/2I_2)=0.1$mol/L 碘溶液（12.5g 升华碘溶于 1L 干燥的化学纯的四氯化碳中），再加 25mL 乙酸高汞溶液（30g 化学纯乙酸高汞溶于 1L 冰醋酸中）。放置 30min 后加入 75mL 7.5%的碘化钾溶液，剧烈振摇，用 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定过量的碘至溶液呈浅黄色，加 5mL 1%的淀粉溶液，剧烈摇动，继续滴定至蓝色消失，即为终点。同时做一空白试验。

$$\mu_s(\%)=\frac{(B-S)c_B m}{G\times 3000}\times 100 \tag{1-23}$$

式中，μ_s 为不饱和度，%（摩尔分数）；B 为滴定空白硫代硫酸钠标准溶液用量，mL；S 为滴定试样硫代硫酸钠标准溶液用量，mL；c_B 为硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；m 为橡胶结构单元的相对分子质量［丁基橡胶单元单体的平均分子量取异丁烯的相对分子质量（56.1）］；G 为试样质量，g。

防老剂 D 是常用的防老剂，在本法或其他卤素测定过程中均能消耗少量卤素。防老剂 D 含量在 0.1%～0.2%（质量分数）范围内，应从测得的不饱和度（%，摩尔分数）中减去校正数为 0.58×橡胶中防老剂 D 的质量分数（%）。后者最好用紫外吸收光谱法测定。生产这类橡胶时，常加入少量硬脂酸锌，可用四氯化碳溶液作吸收，测定前用离心法除去，硬脂酸锌在不饱和度测定中不发生干扰。

计算公式(1-23) 可简化为式(1-24)：

$$\mu_s(\%)=\frac{(B-S)c_B\times 0.0187}{G}\times 100 \tag{1-24}$$

(3) 乙丙橡胶不饱和度的测定方法　称取 0.1g 经干燥剪碎的试样，精确至 0.0002g，置于清洁干燥的碘量瓶中，加入四氯化碳 10mL，放置于暗处。待试样溶解后用干燥的移液管准确加入 5mL 溴化碘溶液摇匀，用 20%碘化钾溶液润湿瓶塞，放置暗处 30min 后，加入纯水 50mL 和 20%碘化钾溶液 10mL，摇匀，

立即用0.025mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入0.5%的淀粉溶液2mL，继续滴定至蓝色消失，即为终点。同时做空白试验。

$$\mu_s=\frac{(V_0-V_1)c_B}{2G} \tag{1-25}$$

式中，μ_s 为不饱和度，mol/kg（双键/橡胶）；V_0 为滴定空白硫代硫酸钠标准溶液用量，mL；V_1 为滴定试样硫代硫酸钠标准溶液用量，mL；c_B 为硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；G 为试样质量，g。

测定橡胶不饱和度的溶剂见表1-6。

表1-6 测定橡胶不饱和度的溶剂

橡胶	溶剂	
	橡胶溶剂	氯化碘溶剂
天然橡胶	二硫化碳 二硫化碳＋四氯乙烷 对二氯苯＋氯仿	冰醋酸 冰醋酸 四氯化碳
顺丁橡胶	二氯甲烷 其他氯化溶液 二硫化碳：氯仿＝60：40	冰醋酸 四氯化碳 二硫化碳：四氯化碳＝90：10
丁苯橡胶	对二氯苯＋氯仿 二硫化碳：氯仿＝74：26 对二氯苯＋四氯化碳	四氯化碳 氯仿 四氯化碳
丁腈橡胶	对二氯苯＋四氯化碳	冰醋酸
丁基橡胶	四氯化碳	四氯化碳
乙丙橡胶	十氢萘	四氯化碳

1.1.10 溶胀度测定

(1) 原理 将一定质量的硫化胶试片浸在有机溶剂中，在规定的温度下经一定的时间，试片所增加的质量分数即为溶胀度。

(2) 测定方法 称取两个试片，精确至0.0002g，做平行试验。将试片用细棉线（或金属细丝）从中心穿通串联，水平地悬挂于盛有60mL的苯-汽油（1＋3，体积比）混合溶剂的广口瓶中，试片之间、试片与瓶壁之间均不得相互接触，试片要全部浸入溶剂中。盖好瓶塞，将广口瓶置于23℃±2℃的恒温水浴中，24h后取出试片，抽去棉线，用滤纸吸去表面溶剂，立即放入已知质量的称量瓶中，于干燥器内放置3min（勿盖称量瓶），然后取出称量瓶，盖上盖子，称量。

(3) 计算 丁腈橡胶溶胀度按式(1-26)计算：

$$溶胀度(\%)=\frac{G_2-G_1-G}{G}\times 100 \tag{1-26}$$

式中，G_2 为称量瓶和溶胀后试片的质量，g；G_1 为称量瓶质量，g；G 为试

片溶胀前质量，g。

1.1.11 不饱和橡胶中饱和橡胶的鉴定

(1) 范围 目前有两种鉴定不饱和橡胶中饱和橡胶的试验方法。一种为臭氧氧化法（方法 A)，另一种为酸消化法（方法 B)。可适用于生胶、未硫化橡胶和硫化橡胶的鉴定。两种方法所得结果不具有可比性，也各有其局限性。

方法 A 为在大量的不饱和橡胶（天然橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶等）中含有少量的饱和橡胶（丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶和乙烯-丙烯共聚物：乙丙橡胶、三元乙丙橡胶）的方法。方法 A 适用于含有一种或多种不饱和橡胶（异戊二烯橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶）的共混物中测定异丁烯-异戊二烯共聚物（丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶）和乙烯-丙烯共聚物（乙丙橡胶、三元乙丙橡胶）中的一种或共混物的存在。不适用于含有一种或多种配合剂混合橡胶，不能被丁酮和乙醇混合溶剂完全抽提的聚烯烃、石蜡烃或氯化石蜡的混合物，或者不能被臭氧完全分解的弹性体。

方法 B 适用于单一或并用不饱和橡胶，如聚异戊二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、各种丁二烯-丙烯腈和乙烯-丙烯共聚物（乙丙橡胶、三元乙丙橡胶)。不适用于含有低分子量聚乙烯或聚苯乙烯的胶料。

(2) 臭氧氧化法

① 原理 不饱和橡胶中分子链上的双键与臭氧发生反应，生成能够分解出羧酸的化合物，而饱和橡胶不会受到臭氧的影响，仍保持不变。用水洗掉碱性羧酸盐，回收饱和橡胶，用红外光谱法或裂解气相色谱法或两者并用的方法进行鉴定。

② 试剂 除非另有规定，在试验过程中应仅使用分析纯试剂和蒸馏水或者相当纯度的水。

③ 仪器

a. 臭氧发生器：产生的臭氧浓度能够达到约 2%。

b. 红外光谱仪：符合 GB/T 7764 的有关规定。

c. 裂解气相色谱仪：符合 ISO 7270—1987 的有关规定。

d. 恒温干燥箱：可控制加热温度 80℃±5℃和 200℃±5℃。

e. 恒温水浴箱。

f. 玻璃器皿：索式抽提器 150mL 反应瓶和实验室常用玻璃器皿。

④ 试验程序

a. 预处理

(a) 取一定量的生胶或混炼胶用实验室开放式炼胶机塑炼薄通成橡胶薄片，裁取 3～5g 作为试料；硫化橡胶可以直接从成品中裁取 3～5g，并剪成截面积约为 $1mm^2$ 的条形作为试料。

(b) 按 GB/T 3516 将试料用丁酮-无水乙醇（75＋25，体积比）混合溶剂在索氏抽提器中抽提至少 4h，直至与试料接触的溶剂呈无色为止。

(c) 从抽提装置中取出试料，用滤纸吸干过量溶剂，待溶剂挥发后，在 80℃的恒温干燥箱中干燥 1h。

(d) 干燥后的试料切成小块，放入 250mL 的烧杯中，用铝箔紧紧盖住烧杯，尽量减少空气与橡胶的接触。

(e) 将盖住的烧杯放入 200℃的烘箱中烘 20min±1min。

(f) 从烘箱中取出烧杯，冷却到略高于常温时，取掉铝箔，加入 1,1,1-三氯乙烷将试料完全浸没。

(g) 用表面皿盖住烧杯，并放入 70℃水浴箱中 1h，需不时搅拌。如果溶胀后的橡胶试料不能被溶剂完全浸没，应添加 1,1,1-三氯乙烷至完全浸没橡胶试料为止。

(h) 趁热过滤溶液，若观测到游离炭黑（溶液呈黑色），则加入少量硅藻土到溶液中，搅拌过滤后，即得清澈的滤液。

(i) 在 70℃水浴中加热所得滤液，蒸去溶剂，将残留物溶解于 100mL 的二氯甲烷中，再倒入 150mL 的反应瓶Ⅰ中。

b. 臭氧氧化

(a) 将预处理后的溶液冷却至室温。

(b) 把反应瓶Ⅰ进气口与臭氧发生器连接，出气口与另一装有 100mL 碘化钾溶液的反应瓶Ⅱ进气口连接。

(c) 让含有大约 2%臭氧的氧气以 100 mL/min 左右的速度通过两个反应瓶。氧气气流中臭氧的浓度和气体流速并不是很关键。这两个因素的变化只对完全反应所需要的时间有影响。

(d) 在第 2 个反应瓶Ⅱ中出现黄色 10min 以后停止气体通过。黄色是由于游离碘的析出产生的，表明臭氧和不饱和橡胶的反应已经完成。

警告：臭氧与不饱和化合物的反应会产生臭氧化合物，这些臭氧化合物在稀溶液中是稳定的，溶液也没有危险性；然而，当干燥时，这些臭氧化合物会迅速分解，在某些情况下，可能会爆炸，浓缩过氧化物溶液时同样也可能会爆炸。因此，进行本操作时，应避免出现反应容器中溶剂量的减少，如果溶剂量减少，应立即停止输入氧气，并加入二氯甲烷至原有水平；不遵守使用臭氧的规定，也会导致爆炸。

c. 未反应的饱和橡胶的回收

(a) 将反应瓶Ⅰ中的溶液移入玻璃蒸发皿或陶瓷蒸发皿内，加入 100mL 的过氧化氢溶液。

(b) 在 70℃水浴箱中加热混合物，并不时搅拌直至蒸去二氯甲烷。然后继续加热 1h。搅拌溶液，使所有黏附在蒸发皿边上的不溶残渣分散在水中，倒掉清液，使不溶残渣留在蒸发皿中。

(c) 将残渣溶解在约 50mL 的二氯甲烷中，加入 100mL 的碳酸钠溶液。在 70℃水浴箱中加热溶液，并不时搅拌，直至二氯甲烷被蒸去，再继续加热 30min。

(d) 搅拌溶液使黏附在蒸发皿边缘的残渣分散在水中，倒去清液，让不溶残渣留在蒸发皿上，用沸水洗涤残渣三遍，去掉洗涤水。

(e) 经过上述处理后，如果没有残渣留下，表明试样中无饱和橡胶（丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、乙丙橡胶、三元乙丙橡胶）存在。如果此时有残渣留下，表明试样中可能有饱和橡胶存在，再进行饱和橡胶的鉴定。

d. 饱和橡胶（丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、乙丙橡胶、三元乙丙橡胶）的鉴定

(a) 将处理后的残渣溶于几毫升二氯甲烷中，转移到小容器中，并完全蒸去二氯甲烷。

(b) 按 ISO 7270 或 GB/T 7764 的规定鉴定橡胶。少量的钠皂可能仍残留在残余物中，在红外光谱中可能出现相应的吸收带，这些吸收带通常不会干扰橡胶的鉴定，但是如果吸收带过强，可能会引起干扰，此时应用沸水洗涤残渣，然后再重复红外测定。

(3) 酸消化法

① 原理　在一定条件下，不饱和橡胶会被硫酸和铬酸的混合酸所降解，残留的饱和橡胶可以用红外光谱法或气相色谱法鉴定。

② 试剂　除特殊规定外，在试验过程中应仅使用分析纯试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

③ 仪器

a. 红外光谱仪：符合 GB/T 7764 的有关规定，以透射模式或吸收模式操作。

b. 气相色谱仪：按 ISO 7270—1987 的规定。

c. 磁力恒温搅拌器：可控制温度为 45℃±2℃。

④ 分析步骤

a. 称取 0.5～1g 磨成粉末状的硫化胶试料，精准至 0.1mg。若橡胶是未硫化的，试验前应先硫化。

b. 将试样放在 150mL 烧杯中，加 50mL 丙酮，在电热板上煮沸 1min，然后倾去溶剂，稍稍加热烧杯内容物直至没有丙酮气味。

c. 加入 50mL 酸消解混合液，把烧杯放在磁力恒温搅拌器上，在 45℃±2℃消解 2h。

警告：不应让丙酮留在烧杯中，把酸混合液加到丙酮中会引起剧烈反应。

d. 将溶液连同内容物倒在 45μm 不锈钢网上过滤，先用热水充分洗涤残渣，然后再用丙酮洗涤直至基本无黄色。

e. 若有残渣，继续进行，若没有残渣，说明试料中没有丁基橡胶存在，但并不说明没有乙丙橡胶的存在。

f. 按 a 和 b 步骤称取、处理试料。加入 30mL 硫酸和铬酸混合消解液和 20mL 蒸馏水，把烧杯放在磁力恒温搅拌器上，在 45℃±2℃消解 3h，接着按 d 步骤进行。

g. 若不锈钢网上仍无残渣，说明试样中无乙丙橡胶存在，试验到此结束。若有残渣，将所得残渣收集在 200mL 烧杯中，待丙酮蒸干后加 100mL 二氯甲烷，将溶液浓缩至 30mL。

h. 用 45μm 不锈钢网过滤，将滤液收集在 50mL 烧杯中。缓慢加热将二氯甲烷溶液蒸发至大约 5～10mL，接着按 GB/T 7764 进行饱和橡胶的红外鉴定。或直接将所得残渣按 ISO 7270 进行饱和橡胶气相色谱鉴定。

i. 若需半定量测定饱和橡胶含量，重复 a～g 步骤的操作，然后将所得残渣放在 105℃烘箱中烘 1h，取出放入干燥器中，冷却至室温（约 30min），称量，再按 HG/T 3837 通氮 30min，裂解后称量。

根据 HG/T 3837 计算饱和橡胶在原样中的近似质量分数。

1.2 天然橡胶分析方法

天然橡胶的通用项目分析在 1.1 节已有介绍，本节仅介绍天然橡胶所特有的分析项目。

生胶在制造过程中混入的异物为杂质，其中包括沙子、树皮、纤维等，杂质对橡胶的加工过程极为有害，对制品的性能影响很大。由于橡胶中有杂质，在动态的条件下应力集中，容易产生破坏。杂质含量、塑性保持率、烃含量、氮含量等是天然橡胶分级的重要指标。

1.2.1 杂质含量的测定

1.2.1.1 原理

测定时用橡胶溶剂溶解生胶，然后以孔径为 45μm 的筛网过滤，滤出的物质即为杂质。适用于天然生胶中所含杂质的测定，不适用于表面污染的杂质。

1.2.1.2 仪器

① 250mL 或 500mL 具塞锥形烧瓶，或 250mL、500mL 的烧杯和作烧杯盖子的玻璃表面皿。

② 空气冷凝器（非强制性的）。

③ 温度计：读数至少为 200℃。

④ 加热器：能提供表面加热均匀的加热板或红外灯，也可选用砂浴或可调节的封闭电炉。

⑤ 筛：由符合 GB/T 6005 规定的公称孔径为 45μm 的耐腐蚀金属网制成，宜用不锈钢网。金属网要横装在直径约 25mm、长度超过 20mm 的金属管末端。筛的结构应避免金属网变形和意外损坏。筛子也可用尺寸合适的金属坩埚制备，

即截去坩埚底部，再将筛网焊在上面，只要具有足够的容积。

⑥ 为防止筛网意外损坏，还可将一个粗筛“保护网”焊在 45μm 筛网的下面。

⑦ 可使用市场出售的过滤装置（具有 45μm 筛网），只要它符合规定。

⑧ 超声波装置：用于清洗筛子（非强制性的）。

1.2.1.3 分析步骤

（1）从均匀化的实验室样品上切取约 30g 橡胶，通过实验室炼胶机将橡胶冷辊压两次，炼胶机的辊距用铅条调整到 0.5mm±0.1mm。

（2）立即称取 10～20g 试样（m_0），精确至 0.1g（对于杂质极少的“干净橡胶”，建议称取 20g 试样；对于严重污染的橡胶，试样的量应较少）。

（3）应进行双份平衡测定。

（4）塑解剂的制备

① 若用二甲苯基硫酚，则每个试样使用 1g 溶液和 150～230mL 溶剂。

② 若用 2-硫醇基苯并噻唑或 2,2-二苯甲酰胺二苯基二硫化物，则每个试样使用 0.5g。溶液的制备方法是将 0.5g 固体塑解剂溶解于 200mL 溶液和 200mL 溶剂。

③ 若用甲苯基硫酚，则每个试样使用 1～1.5g 溶液和 200mL 溶剂。

（5）测定

① 将溶剂和塑解剂加入锥形烧瓶或烧杯中。

② 将试样切成条形小块，每块重约 1g，逐块放入盛有溶剂的烧瓶或烧杯中。

③ 在 125～130℃下加热烧瓶或烧杯及其内盛物，直至获得均匀的溶液。或者将烧瓶用塞子塞住或将烧杯用盖子盖上，在室温下停放几小时，然后加热至 125～130℃，在加热期间也可使用一支短的空气冷凝管，以减少溶剂的挥发。同时，适当用玻璃棒搅拌，以防杂质橡胶凝块过热结块炭化。

④ 适当用手摇动烧瓶或用玻璃棒搅动烧杯中的溶液，橡胶溶液煮沸或过热时，会生成凝胶状物质，导致过滤困难，使杂质含量明显偏高。因此，应使用加热稳定、控制灵敏的加热装置。

⑤ 当橡胶完全溶解后，将热溶液慢慢倒入筛子过滤，空筛子先经称量（m_1），精确至 0.1mg，大部分杂质仍留在烧瓶或烧杯里。

⑥ 用热溶剂洗涤烧瓶或烧杯和留下杂质，直到橡胶完全除去，且大部分杂质仍留在烧瓶或烧杯里。洗涤通常需要 100mL 热溶剂，在最后洗涤时，将杂质从烧瓶或烧杯里全部冲洗到筛子内。然后用热溶剂沿筛壁内外冲洗两圈。

⑦ 用下述任意一方法除去未通过筛网的凝胶。

a. 当热溶剂还留在筛子里时，用一支小貂毛刷子轻轻地擦刷筛网的底面。

b. 将筛子直立于盛有甲苯的烧杯中，甲苯在烧杯中的深度约为 10mm。用表面皿盖上烧杯，加热微沸 1h。上述操作宜在通风橱里进行。

c. 附有杂质的筛子应用石油醚洗涤两次，在 100℃下干燥 30min。或用石油

溶剂洗涤两次，然后在 100℃下干燥 1h。

d. 将筛子和筛余物置于干燥器中冷却及称量（m_2），精确至 0.1mg。

1.2.1.4 注意事项

（1）每个分析步骤，都应小心处理筛子，并在测定后检查筛子是否损坏。如果金属网出现明显变形，应报废并换用新的金属网。

（2）每次测定后，应小心地刷除松散的杂质，局部堵塞的筛网通常可放入二甲苯中煮沸清理，但是宜用超声波清理。如果筛网处理仍严重堵塞，并使筛的质量增加超过 1mg，须更换筛网。

（3）筛子可储放在温热的甲苯中以减少橡胶的堵塞。

1.2.1.5 结果表示

按式(1-27）计算杂质含量，以质量分数表示：

$$杂质含量(\%)=\frac{m_2-m_1}{m_0}\times 100 \tag{1-27}$$

式中，m_0 为试样的质量，g；m_1 为空筛的质量，g；m_2 为空筛和杂质的质量，g。计算结果应精确到 0.01%。

1.2.2 塑性初值的测定（快速塑性计法）

1.2.2.1 原理

通过快速压缩两个平行压块之间的圆柱形试样到 1mm 的固定厚度，所测试样在压缩状态下保持 15s，以达到与平行板之间的温度平衡，然后给试样施加 100N±1N 恒定的压力并保持 15s。在这个阶段结束时，所测得的试样厚度作为塑性的量度。

1.2.2.2 测试仪器

（1）快速塑性计的组成

① 两个光滑平整的平行面板，其中一个可相对于另一个平板移动，两板都具有加热功能，并有一个夹套能使测试中的试样和其周围的温度保持在规定的试验温度下。其中一个平板为不锈钢圆柱形，并具有以下直径尺寸之一：7.30mm、10.00mm、14.00mm（允许公差为 ±0.02mm)，有效高度应是 4.50mm±0.15mm。另一块平板为镀铬黄铜或不锈钢材质，且直径应大于前述平板。它在加热夹套中的有效高度为 3.50mm±0.25mm。

② 能使两块平板之一垂直于另一平板表面移动的装置，能将试样压缩至 1.00mm±0.01mm 厚度。合模和加载操作应在 2s 内完成，施加的负荷为 300N。

③ 施力装置：可施加 100N±1N 的力到试样上。

④ 测厚装置：测量两平板之间试样的厚度，精确到 0.01mm。

⑤ 计时装置：进行试验计时，精确到 0.2s。

（2）裁片机 裁片机由一个平底的圆柱形垫板和能上下移动的同轴管状刀组

成。可切取体积基本相同的试样。

(3) **隔离膜** 隔离膜采用漂白、无光、无酸的薄纸，单位质量约为17g/m^2。进行实验室间的对比测试，应使用同一批次的薄纸。

1.2.2.3 试样

天然生胶的均化应符合GB/T 15340的规定，试样制备应符合GB/T 3517的规定。比较试验的生胶必须均化。

试样为圆柱形，直径约为13mm，厚度约3mm，体积为0.40mm^3±0.04mm^3。

如果是通过裁切初始厚度胶片所得到规定厚度的试样，胶片厚度不应超过4mm。

1.2.2.4 校准

快速塑性计应按仪器校准说明进行校准。用弹簧加载的仪器，加载弹簧(100N±1N)每6周校准一次，计时器（预热时间15～16s和测试时间15.0s±0.2s）每4周校准一次，上平行板的位置在每次测试前均需校准。

标准丁基橡胶试样用于检查仪器的工作状态，测试试样应从厚度大约3mm的标准丁基橡胶胶片样品上切割。标号为NBS-388标准丁基胶的塑性值是31.0±0.5。

1.2.2.5 测试温度

除非另有要求，试验温度为100℃±1℃。

1.2.2.6 测试程序

将两张隔离纸（每张规格为35mm×35mm）放在两加热板间，合模及调节厚度校准装置的零点。然后将待测试样放入两张薄纸间并放进模腔内，合模，将试样压至1.00mm±0.01mm的厚度，保持预热15～16s。

预热完成后通过施力装置对试样施加100N±1N的力，并保持15.0s±0.2s，然后测量试样厚度，在15s测试周期完成时，立即读出厚度值。自控型仪器的测量结果在进行下一测试前会保持不变；对于采用厚度表读数的仪器，应立即读取厚度值，以免在机械锁定前发生塑性值的回落。

1.2.2.7 结果的表示

结果以三个试样结果的中位数作为快速塑性值（也叫塑性初值），以0.01mm表示一个塑性值。

1.2.3 塑性保持率（PRI）的测定

1.2.3.1 概述

塑性保持率简称PRI，或抗氧指数，是表征生胶受热时的抗氧化性能。PRI数值高，生胶抗氧化断键性能强。PRI是生胶分级的重要指标。塑性保持率可表

明生胶高温加工特性；也表明生胶在储藏过程中氧化、阳光照射和过热现象的影响；反映不正确制造工艺过程（如胶乳混合、稀释、凝固、酸度、加工时间不当）的影响；可间接推测生胶微量金属铜、铁含量范围。

1.2.3.2 原理

使用带有一个直径为 10mm 压头的平行板式塑性计，按规定的操作程序，测定未老化试样和在 140℃老化箱内加热老化 30min 后试样的快速塑性值。

PRI 是试样加热老化后快速塑性值（P_{30}）与未老化试样的快速塑值（P_0）之比乘以 100。

1.2.3.3 仪器

（1）平行板式塑性计，应符合 GB/T 3510 的规定，带有一个直径为 10mm 的压头。

（2）冲切器应符合 GB/T 3510 中的规定，能够将试样压至大约 3mm 厚度，并冲切出直径约 13mm 圆片，用于制备试样。

（3）厚度计具有分度单位为 0.01mm 的刻度盘和装有直径约 10mm 的平面压头，测量压力为 20kPa±3kPa。

（4）实验室开放式炼胶机，应符合 GB/T 6038 的规定，但须具备如下特性：

辊筒直径	150～250mm
后（快）辊筒线速度	14.6m/min±0.5m/min
辊筒速比	1∶1.4
辊筒温度	27℃±3℃
挡板之间的辊筒长度	265mm±15mm

（5）老化箱，在 140℃下满足以下要求：

① 30min 周期内试样附近的温度控制在±0.2℃以内（如果没有精密老化箱时，可使用±0.5℃温度偏差的老化箱，但应在试验报告中说明）；

② 试样放入老化箱后，老化温度应在 6min 内恢复到 140℃±0.5℃，并保持每小时更换空气 10 次；

③ 隔离纸，应符合 GB/T 3510 的规定。

1.2.3.4 操作程序

（1）试样的制备 按 GB/T 15340 的规定对生胶进行均化处理，在均匀化的胶片中取 20g±2g，在炼胶机中过辊 2 次（每次将胶片重叠），调节辊距，使胶片最终厚度约 1.7mm（为得到平滑的胶片，必要时可过辊 3 次，但应在试验报告中说明）。过辊时炼胶机辊筒温度为 27℃±3℃。过辊后立即将均匀无孔洞的胶片对折，并紧密地压在一起，避免形成气泡。

用冲切器在对折的胶片上切取试样，测量厚度。取 6 个厚度为 3.4mm±0.4mm 的试样，随机分为 2 组，一组用于测定老化前的快速塑性值，另一组用于老化试验，测定老化后的快速塑性值。

因为试样的厚度对 PRI 有影响，所以应严格按上述规定制备试样。炼胶机的辊距应预先确定。如果在胶片上取不到 6 个符合上述规定厚度的试样，应重新制备一块对折的胶片。

(2) 老化 首先检查老化箱的温度，保证温度稳定至少 5min。

为在校准的温度下老化试样，老化箱不能超载，否则老化箱温度难以稳定，老化箱温度的均匀性也不能保证。

将准备做老化试验的试样放在经过预热的托盘上的碟中。

迅速把装有试样的托盘放入老化箱中校准的温度区域，关闭老化箱门，立即开始计时。再次检查碟和托盘是否位于老化箱中校准过的温度区域。观察老化箱温度是否符合要求。

老化 30min±0.25min 后，取出托盘并拿下碟，自然冷却到标准实验室温度。

(3) 塑性值的测定 按 GB/T 3510 的规定用平行板式塑性计测定试样的快速塑性值。先测未老化试样的快速塑性值（也叫塑性初值），再测老化后试样的快速塑性值。

测定应在老化后的 0.5～2h 内完成，但试样须冷却到室温。未老化试样和老化后试样的塑性值测定应使用相同的垫纸。快速塑性值读数应精确至 0.5 个单位（1 个单位相当于 10μm）。

1.2.3.5 结果的表示

取 3 个未老化试样和 3 个老化后试样的快速塑性值的中间值，按式(1-28)计算塑性保持率（PRI）。

$$\mathrm{PRI}(\%)=\frac{P_{30}}{P_0}\times 100 \tag{1-28}$$

式中，PRI 为塑性保持率，%；P_0 为未老化试样快速塑性值；P_{30}为试样老化后快速塑性值。

1.2.3.6 结果的重复性

变异系数（CV）取决于老化温度的准确度，取塑性值中间值所计算的 PRI 值，当老化温度为 140℃±0.2℃时，CV 为 3%；当老化温度为 140℃±1℃时，CV 为 6%。对于单个快速塑性测定值，两个 CV 值都与 3%的精密度相一致。

1.2.4 加速储存硬化值的测定

1.2.4.1 测定原理

加速储存硬化值的测定，可以探知固体天然生胶在储存期间，因分子交联而使黏度增加的程度。这种交联的形成，主要是由于橡胶分子中天然存在的醛基所促成的某些缩合反应。

加速储存硬化值的测定，是将试样放在以五氧化二磷为干燥剂的容器中，在

60℃的温度下储存 24h±0.1h，将经过加速储存硬化的试样和未经加速储存硬化的试样进行快速塑性值的测定，两者之差（ΔP）就是加速储存硬化值。

加速储存硬化值的测定用于具有恒黏特性的天然生胶性能的评价。

1.2.4.2 仪器和材料

（1）快速塑性计、切片机、实验室开放式炼胶机与塑性保持率所用仪器设备相同。

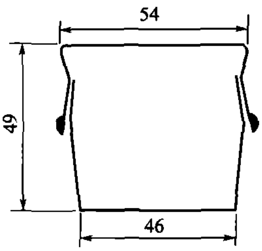


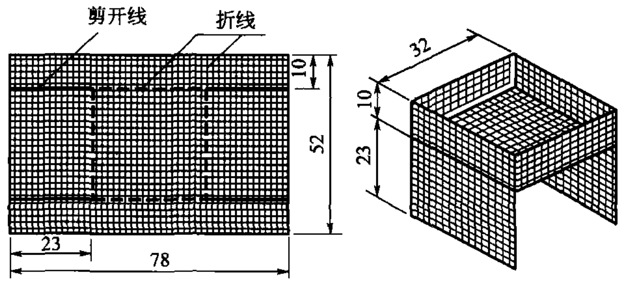
图 1-5 称量瓶（单位：mm）

（2）电热恒温干燥箱，整个有效空间的温差在±1℃以内，装满称量瓶后 10min 内应能回复到规定温度的±1℃以内。

（3）测厚计，具有分度值为 0.01mm 的百分表，测头接触平面的直径为 4mm，工作压力为 22kPa±5kPa。

（4）称量瓶，采用图 1-5 所示的结构和尺寸。

（5）试样架，用公称孔径为 355μm（40 目）的不锈钢网制成，恰好能放入称量瓶中（如图 1-6、图 1-7 所示）。



(a) 不锈钢网[孔径255μm(40目)]　　(b) 弯折后的立体图

图 1-6 试样架（单位：mm）

（6）五氧化二磷（P_2O_5），取用和储存时应戴护目镜和橡胶手套。应储于密闭的玻璃瓶内，存放在阴凉干燥处，以防潮解，保持白色无定形粉末状态。

（7）密封剂，可用医用白凡士林。

（8）实验用纸，漂白、无光、无酸并具有一定韧性，约 17g/m²，裁切成（35～40）mm×（35～40）mm 的正方形小纸片。

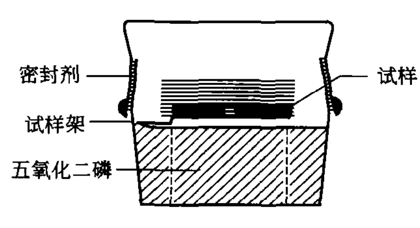


图 1-7 装好试样准备进行加速储存硬化的称量瓶

1.2.4.3 试验程序

（1）试样的制备 样品按 GB/T 15340 规定的方法进行均匀化，从均匀化的样品中取 20g±2g 试料。试料在 27℃±3℃通过炼胶机辊筒 2 次（两次之间将胶片重叠），

调节辊筒间隙，使胶片最后厚度约为 1.7mm（为得到平滑的胶片，必要时可过辊 3 次，但应在试验报告中说明）。过辊后立即将均匀无孔洞的胶片对折，并紧密地压在一起，避免形成气泡。

从对折的胶片上切取符合 GB/T 3510 规定的试样，用测厚计测量它们的厚度，直到获得 6 个厚度为 3.4mm±0.4mm 的试样。随机将试样分为两组，每组 3 个，这两组试样分别作未经加速储存硬化和经加速储存硬化后测定快速塑性值用。

因为测定结果受试样厚度的影响，所以应严格按上述规定制备试片。所要求的辊距应预先确定，它随着橡胶和炼胶机的不同而改变。如果取不到 6 个符合上述要求厚度的试样，应重新制备一块对折的试片。

(2) 试样的加速储存硬化 取一清洁、干燥的称瓶，先用小勺加入 6～8g 五氧化二磷，再将试样架置于其内。随机取一组试样放置在试样架上，试样不能互相接触。称瓶的磨口均匀地涂上一层密封剂，盖上瓶盖并轻轻转动，以确保密封良好。

将称瓶放入温度稳定在 60℃±1℃的电热恒温干燥箱内，约 30min 后检查瓶盖的密封，并开始计时。24h±0.1h 后，打开干燥箱取出称瓶，并立即从称瓶内取出试样冷却至室温。

(3) 快速塑性值的测定 将经过加速储存硬化的一组试样和未经加速储存硬化的一组试样，按 GB/T 3510 规定的方法进行快速塑性值的测定。

(4) 加速储存硬化值的计算 加速储存硬化值（ΔP）按式(1-29) 计算：

$$\Delta P = P_H - P_0 \tag{1-29}$$

式中，P_H 为经过加速储存硬化的一组试样快速塑性值的中值；P_0 为未经加速储存硬化的一组试样快速塑性值的中值。

1.2.5 总烃含量的测定（热解法）

1.2.5.1 范围

用热解法测定橡胶中总烃含量的方法，适用于以下几种聚合物单独存在或以并用形式存在的生胶、混炼胶和硫化橡胶：天然或合成聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、丁二烯-苯乙烯橡胶、丙烯酸酯橡胶、三元乙丙橡胶、二元乙丙橡胶、聚醚。

由于橡胶中除碳、氢、氧以外的元素随炭化易分解，所以本方法不适用于丁腈橡胶和氯丁橡胶。

因硫化使其他元素与橡胶烃结合，但引起的误差较小。引起正误差的来源与混合物中存在的填料和结合硫有关。当加热到裂解温度时，陶土、硅酸盐和白炭黑等填料会失去水分，由此产生的失重可能达到填料质量的 15%。有些炭黑也相似，当加热时会失去挥发成分（主要是烃类）。此外，某些不能用溶剂抽提的方法除去的物质，如铅盐、钴盐、酚醛树脂和其他树脂等当加热时，同样也因产生裂解而失重。因此本方法也不适用于含有上述在热解温度下产生失重物质的混

炼胶和硫化橡胶。

1.2.5.2 原理

称取用适当的溶剂抽提过的橡胶试样，置于石英舟中，在550℃±25℃氮气流中热解，冷却、称量。热解失重即代表总烃含量。

1.2.5.3 试剂和溶液

除非另有说明，试验仅使用分析纯试剂和符合GB/T 6682三级标准的蒸馏水或相当纯度的水。

（1）氮气：干燥且所含氧气的体积分数应小于2×10^{-5}，对不符合要求的氮气要进行纯化。

注意：如氮气纯度达不到要求，可将气体依次通过分别盛有焦性没食子酸溶液、硫酸溶液的洗气瓶。

（2）硫酸溶液：$\rho=1.84mg/m^3$。

（3）二甲苯（分析纯）。

（4）丙酮（GB/T 686）。

（5）二氯甲烷（GB/T 16983）。

（6）乙醇-甲苯共沸液（ETA）：将无水乙醇和甲苯以7∶3（体积比）混合，也可将工业乙醇和甲苯以7∶3（体积比）混合后，加入无水氧化钙，煮沸并回流4h，蒸馏，收集与共沸物沸点不超过1℃的馏分，用于试验。

（7）氢氧化钾溶液：500g/L。

（8）焦性没食子酸溶液：将30g焦性没食子酸溶于100mL氢氧化钾溶液中，用时制备。

1.2.5.4 仪器和装置

（1）石英舟　长50～60mm，带柄。

（2）热解法测定总烃含量装置见图1-8，由以下部件构成。

① 燃烧管　由石英或不透气的含铝陶瓷制成，与石英舟配套使用，其内径

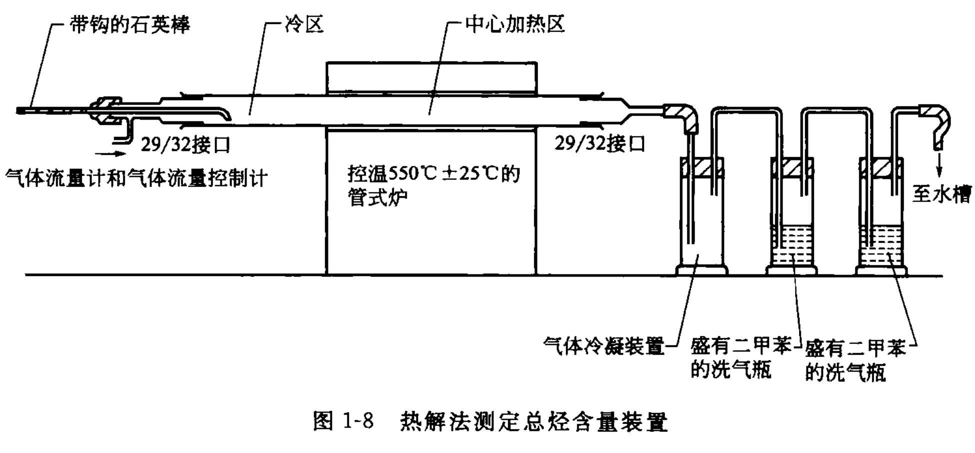


图1-8　热解法测定总烃含量装置

满足使石英舟容易被推入或取出的要求。燃烧管至少要比管式炉长 30cm，管子的一端应配有氮气导入系统，另一端应配有热解过程中产生气体的导出系统。

② 水平管式炉　其内径满足将燃烧管推入到管式炉加热区域的要求，管式炉用电加热，可控温在 550℃±25℃，并配有温度指示装置。

③ 带钩的石英棒　带钩的石英棒应有足够的长度可以穿过整个燃烧管和进气管，棒的直径应以与进气管中橡胶管保持紧密接触为标准。

④ 进气管　进气管配有短弹性管（如橡胶管），弹性管中可以紧紧插入石英棒，但仍可以推入和拉出燃烧管，从进气管侧管供氮气。进气系统所用管材应由增塑 PVC 或其他对氧和水蒸气低渗透的材料制成。进气管还需连有流量计、气体流量控制器。

⑤ 气体吸收装置　由与燃烧管出口相连接的橡胶管、一个气体冷凝装置和两个盛有二甲苯的洗气瓶组成。

(3) 抽提装置　应符合 GB/T 3516 规定。

(4) 干燥器。

(5) 电热恒温干燥箱　可控温度范围为 100℃±3℃。

1.2.5.5 取样和制样

(1) 生胶　按 GB/T 15340 取样和制样。

(2) 混炼胶　按 GB/T 17783 规定的硫化橡胶的取样和制样方法进行。

(3) 硫化橡胶　按 GB/T 17783 取样和制样。

(4) 从制备的实验室样品中取至少 1.5g 样品，为具有代表性，建议从多个部位取样。

1.2.5.6 试验步骤

(1) 将橡胶通过辊距不超过 0.5mm 的开炼机六次，从压出胶片上剪下 0.1～0.5g 试样，如果样品不能均匀通过开炼机，则将样品切成厚度不超过 1mm 的胶片。

(2) 按 GB/T 3516 规定的方法，准确称取一定质量的试样，精确至 0.1mg，记为 m_0，进行抽提。称样前将试样剪碎有利于抽提，为此可将试样在最小辊距下通过开炼机后剪碎。

对于生胶和硫化橡胶，用丙酮抽提 4h 或直至与试样接触的抽提液无色为止。如果胶料中含有沥青等丙酮不能完全溶解的物质，则用二氯甲烷抽提 4h 或直至与试样接触的抽提液无色为止。

对于混炼胶不能用二氯甲烷抽提，可以采用 ETA 代替丙酮和二氯甲烷进行抽提。

(3) 从滤纸中取出已抽提过的试样，待溶剂挥发尽后放在 100℃±3℃电热恒温干燥箱中烘干。

(4) 将干燥后的试样放入一恒重石英舟内，称量，精确至 0.1mg，记为 m_1，

再放入燃烧管靠近氮气入口处。

（5）用入口连接器塞紧燃烧管口，并与氮气连接，将燃烧管移入已加热至550℃±25℃的管式炉，但让石英舟处在燃烧管冷端，管子的另一端与气体吸收装置相连。

（6）以 200cm^3/min 流速将氮气通入燃烧管，通氮气时间不少于 5min，以便清除燃烧管内的空气。

（7）降低氮气流速至约 100cm^3/min，在 5min 之内慢慢将石英舟移到燃烧管中心加热区。

（8）让石英舟放在中心加热区保持 10min，使试样完全裂解。

（9）将石英舟移至燃烧管的冷端，冷却 10min，并保持燃烧管继续通氮气。

（10）将石英舟取出放入干燥器内，关闭氮气。冷却 30min 后，称量，精确至 0.1mg，记为 m_2。

（11）进行平行试验。

1.2.5.7 结果的计算与表示

总烃含量 X 以橡胶的质量分数计，按下式计算：

$$X(\%)=\frac{m_1-m_2}{m_0}\times 100 \tag{1-30}$$

式中，m_0 为试样的质量，g；m_1 为石英舟加抽提后试样的质量，g；m_2 为在氮气中加热后石英舟和内容物的质量，g。

试样可以从预先已抽提过的胶料中剪取，此时由溶剂抽出量的修正可以得到试样质量 m_0。

若购买的炭黑中含有任何不能被抽出、但在 550℃下可挥发的物质，它在氮气中裂解时亦会失去。因此，所求总烃含量会偏高，此时若炭黑品种和生产厂家是已知的，则可以进行适当修正。

1.2.6 氮含量的测定

1.2.6.1 范围

可采用凯氏定氮法（常量法）测定天然生胶和天然胶乳中的氮含量。适用于天然生胶和天然胶乳中氮含量的测定。

测定天然生胶中的氮含量是为了对生胶中的蛋白质含量做出估计。然而，天然生胶中也存在少量非蛋白质的含氮组分，这些非蛋白质含氮组分在以天然胶乳制得的干固体的总氮含量中占有相当大的比例。

1.2.6.2 原理

以硫酸钾、硫酸铜和硒粉为催化剂，用浓硫酸消化试样，使有机氮分解，转化为氨进入溶液与硫酸结合生成硫酸氢铵。然后用氢氧化钠碱化，加热蒸馏出氨。蒸馏出的氨可用下列两种方法吸收：

（1）用硫酸标准滴定溶液吸收，然后用碱标准溶液滴定过量的酸；

（2）用硼酸溶液吸收，然后用酸标准滴定溶液滴定过量的酸。

由于硼酸是一种弱酸，它不会影响滴定所用的指示剂。

1.2.6.3　试剂

除非另有要求，试验中仅使用分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或纯度与之相当的水。

（1）催化剂混合物　粒度较细且分散均匀的混合物的制备：30 质量份的无水硫酸钾（K_2SO_4）、4 质量份的五水合硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）和 1 质量份的硒粉或 2 质量份的十水合硒酸钠（$Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$）在研钵中研细，充分混合均匀。

注意：使用硒粉时，应避免吸入其蒸气以及防止皮肤和衣服接触到硒粉，应在充分通风的条件下进行操作。

催化剂溶液：将 110g 无水硫酸钾、14.7g 五水硫酸铜以及 3.7g 硒粉或 7.49g 十水合硒酸钠加热溶解于 600mL 硫酸中。

（2）硫酸　$\rho=1.84g/mL$。

（3）硫酸标准滴定溶液　$c(1/2\ H_2SO_4)=0.0500mol/L$。

（4）氢氧化钠标准滴定溶液　$c(NaOH)=0.1000mol/L$。

（5）氢氧化钠溶液　$c(NaOH)\approx 10mol/L$，配制方法是称取 400g 固体氢氧化钠溶于水中并稀释至 1000mL。

（6）硼酸溶液　$c(H_3BO_3)\approx 0.17mol/L$，配制方法是称取 10g 固体硼酸溶于水中，必要时加热，然后让溶液冷却到室温并稀释至 1000mL。

（7）混合指示剂溶液　称取 0.1g 甲基红和 0.05g 亚甲基蓝溶于 100mL 95%（体积分数）乙醇中，此指示剂在存放过程中可能变质，应随用随配制。

1.2.6.4　仪器

容量为 800mL 消化瓶的凯氏定氮仪。

1.2.6.5　取样和试样制备

取样和试样的制备测定生胶氮含量时，应从按 GB/T 15340 规定的方法取样和制备均匀化实验室样品中取出试样。

测定胶乳的氮含量时，应按 GB/T 8290 规定的方法取一个有代表性的、经充分混合的胶乳试样（总固体含量约 2g），再按 GB/T 8298 规定的方法干燥至恒重。

1.2.6.6　操作步骤

（1）消化　称取约 2g 生胶或已干的胶乳，精确到 0.5mg，剪成小块后置于消化烧瓶中，加入约 13g 催化剂混合物和 60mL 硫酸，也可以加入 65mL 的催化剂溶液。转动烧瓶使其内盛物均匀，然后慢慢加热至沸腾。直至消化液变为清澈，再继续沸腾 1h。让消化液冷却至室温，小心加入 200mL 水，并转动使之混匀。

(2) 蒸馏、吸收和滴定 将蒸馏装置连接起来，按下面的操作程序蒸馏、吸收及滴定释放出的氨。接收瓶的温度应保持在30℃以下，以防止氨的损失。

① 硫酸标准溶液吸收 用移液管吸取50mL水和50mL硫酸标准滴定溶液放入接收瓶中，再加2滴混合指示剂溶液。混合后，将接收瓶置于蒸馏装置的冷凝管下，使冷凝器导出管的末端能浸没在吸收溶液液面以下。用滴定漏斗慢慢加入150mL氢氧化钠溶液到消化烧瓶中，用手按住消化瓶的瓶塞。转动烧瓶使消化液充分混匀，立即开始蒸馏，并在稳定的馏出速率下继续进行，直至收集到200mL馏出液为止。如果指示剂颜色改变，表明吸收液已呈碱性，停止测定，应使用较多的硫酸或较少的试样重复操作。蒸馏完毕后（通常接收瓶内溶液体积约达300mL)，用氢氧化钠标准液滴定，读取滴定管读数，精确到0.02mL。

② 硼酸溶液吸收 将100mL硼酸溶液放入蒸馏装置的接收瓶内，再加2滴混合指示剂溶液进行蒸馏，用硫酸标准滴定溶液滴定馏出液，读取滴定管读数，精确到0.02mL。

(3) 空白试验 在测定样品的同时，进行空白试验。

1.2.6.7 结果的计算与表示

(1) 当用硫酸作吸收溶液时，试样中的氮含量以质量分数 ω 计，按式(1-31)计算：

$$\omega(\%)=\frac{(V_2-V_1)c\times 0.0140}{m}\times 100 \tag{1-31}$$

式中，V_1 为滴定时所需氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；V_2 为空白试验滴定时所需氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；c 为氢氧化钠标准滴定溶液浓度，mol/L；0.0140为1.0mL氢氧化钠 [$c(NaOH)=1.000mol/L$] 标准滴定溶液相当的氮的质量，g；m 为试样质量，g。

测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留至小数点后两位。

(2) 当用硼酸作吸收溶液时，试样中的氮含量以质量分数 ω 计，按式(1-32)计算：

$$\omega(\%)=\frac{(V_3-V_4)c\times 0.0140}{m}\times 100 \tag{1-32}$$

式中，V_3 为滴定时所需氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；V_4 为空白试验滴定时所需氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；c 为氢氧化钠标准滴定溶液浓度，mol/L；0.0140为1.0mL氢氧化钠 [$c(1/2\ H_2SO_4)=1.000mol/L$] 标准滴定溶液相当的氮的质量，g；$m$ 为试样质量，g。

测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留至小数点后两位。

1.2.7 颜色指数的测定

1.2.7.1 原理

将生胶按规定厚度模压成圆片状试片，然后将该试片与标准颜色玻璃片进行

比较，尽可能使两者颜色相同。比色时，在漫射日光下进行，并以无光泽的白色背景衬托。

标准玻璃片是根据颜色（琥珀色）的色度划分成颜色指数的标度，指数值越高，颜色越深。

1.2.7.2 设备

(1) 实验室开放式炼胶机 符合 GB 8084 规定。

(2) 模具 用不锈钢或铝制造，厚度为 1.6mm±0.05mm，开有直径约 14mm 的模腔，备有与模具同材质的两块模盖板，厚度为 1～2mm；模具的规格如图 1-9 所示。

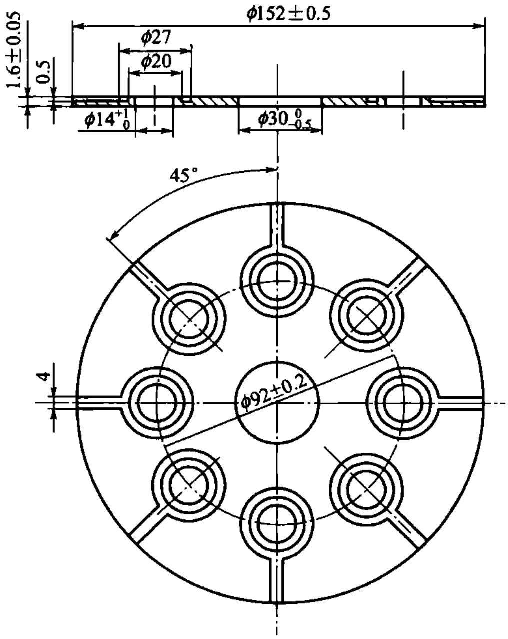


图 1-9　模具

(3) 平板硫化机 施于板面的压力不低于 3.5MPa，并保持热板的温度为 150℃±3℃，热板规格以 200mm×200mm 为宜。

(4) 试片切割器 见 GB 3510。

(5) 无色透明聚酯或纤维素薄膜 厚度约 0.025mm。

(6) 比色器。

(7) 标准颜色玻璃片 应符合标准玻璃片校正表要求（见 GB/T 14796），颜色指数标度 1～5 的范围内时，以半标度为分格；而在 5～16 的范围内时，以 1 标度为分格。

这些标准玻璃片亦称为拉维邦比色盘，4/19A 为 1～5 标度，4/19B 为 5～16 标度。

1.2.7.3 操作步骤

(1) 样品制备 将生胶按国家标准 GB 8084 规定的要求混合均匀。炼胶机使用之前必须清理干净。

(2) 试片制备 从混合均匀的小样中取试样 30g，将试样在室温下于炼胶机辊筒之间通过 3 次，在第二、三次通过时将胶片对折，调节辊距，使最终压出的胶片厚度约 1.7mm，胶片应质地均匀而没有空洞。立即将胶片对折，并用手轻轻压在一起，避免产生气泡。从对折的胶片（厚度为 3.2～3.6mm）上切取两个试片（直径约 13mm），并轻轻压合在一起。

将试片放入模腔内，上、下覆盖聚酯或纤维素薄膜，盖上盖板，在 150℃±3℃下加压 5min±0.2min，压力≥3.5MPa。试片连同盖着的透明薄膜留在模具内待测。模压后的试片厚度不包括覆盖的薄膜应为 1.6mm±0.1mm，而且不得有外来污染。

(3) 颜色比较 试片与标准颜色玻璃片比较，在漫射日光下进行，并以无光泽的白色背景为衬托，目测方向须正对试片的主表面。按照与试片颜色最接近的标准玻璃片颜色来确定试片的颜色指数。

比色时，首先在比色器的底板上放一张无光泽的白纸（按凸缘剪出圆孔），然后将拉维邦比色盘和装有试片的模具（连同覆盖的透明薄膜）装在凸缘部位上，盖上比色器盖板，进行颜色比较。

1.2.7.4 检验结果

胶样的颜色指数在 1～5 的范围内，则取最接近的半标度值；在 5～16 之内，则取最接近的全标度值。

在个别情况下，橡胶呈现深黄色、绿色或灰色而无法进行颜色比较时，检验报告应写明颜色指数无法测定。

1.2.8 硫化特性测定

由于天然橡胶采集时间、采集方法和加工过程的不同，其硫化特性也有所差异。特别是轮胎专用胶的出现，天然橡胶的硫化一致性就愈显得特别重要。

通常是使用基本配方或实用橡胶配方进行试验，观察正硫化点，分析其硫化特性。使用硫化仪可以快速测得天然橡胶的硫化特性。过去，使用定负荷 49N（5kgf）方法测定基本配方胶料的伸长率（TC 值），进行天然橡胶硫化特性的分类，以衡量橡胶的硫化速率。在捆包上标记蓝圈者表示其伸长率为 55%～79%，硫化速率较快；黄圈为 67%～91%，硫化速率中等；红圈为 79%～103%，硫化速率较慢。近年来，马来西亚以 MOD 值表示橡胶的硫化特性。MOD 值以基本配方胶料的 100%定伸应力值表示。胶料的焦烧和正硫化时间，随 MOD 值的增高而缩短。马来西亚标准胶的 MOD 值分为三级，见表 1-7。不同门尼黏度的胶料，相应的 MOD 值要进行修正，见表 1-8。

表 1-7 马来西亚标准胶

级别	MOD 值/MPa	胶种
MOD_5	0.44～0.54	恒黏度和低黏度橡胶
MOD_6	0.54～0.64	迅速硫化的恒黏度和低黏度橡胶，或加酸凝固胶乳制成的马来西亚标准胶
MOD_7	0.64～0.73	胶乳自然凝固和园地凝胶

表 1-8 不同门尼黏度胶料的 MOD 修正值

胶料的门尼黏度	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
修正值/MPa	+0.017	+0.013	+0.009	+0.006	+0.003	+0.00	−0.003	−0.006	−0.009	−0.010	−0.013

基本配方胶料的定负荷［49N(5kgf)］伸长率（TC 值）与 100%定伸应力（MOD 值）可以相互换算，见表 1-9。

表 1-9 TC 值与 MOD 值换算表

TC 值(个位数)/% TC 值(十位数)/% MOD 值/MPa	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3.9	9.27	9.11	8.96	8.80	8.65	8.49	8.36	8.23	8.11	7.98
4.9	7.75	7.75	7.64	7.54	7.43	7.33	7.24	7.16	7.07	6.99
5.9	6.90	6.83	6.76	6.68	6.61	6.54	6.48	6.42	6.35	6.29
6.9	6.23	6.18	6.12	6.07	6.01	5.96	5.91	5.86	5.82	5.77
7.9	5.72	5.68	5.64	5.59	5.55	5.51	5.47	5.44	5.40	5.37
8.9	5.33	5.30	5.26	5.23	5.20	5.17	5.13	5.10	5.07	5.03
9.8	5.00	4.97	4.95	4.92	4.89	4.87	4.84	4.81	4.78	4.76
10.8	4.73	4.71	4.68	4.66	4.64	4.62	4.59	4.57	4.55	4.52
11.8	4.50	4.48	4.46	4.44	4.42	4.41	4.39	4.37	4.35	4.33
12.7	4.31	4.29	4.28	4.28	4.25	4.23	4.21	4.20	4.18	4.17
13.7	4.15	4.14	4.12	4.11	4.09	4.08	4.06	4.05	4.03	4.02
14.7	4.00	3.99	3.97	3.96	3.95	3.94	3.92	3.91	3.90	3.88
15.7	3.87	3.86	3.85	3.83	3.82	3.81	3.80	3.79	3.77	3.76
16.7	3.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—

换算举例：定负荷伸长率为 85%，相应的 100%定伸应力为 0.540MPa（5.51 kgf/cm^2），定负荷伸长率为 27%，相应的 100%定伸应力为 0.429MPa（4.37kgf/cm^2）。

1.2.9 天然橡胶硫化性能评价

1.2.9.1 纯胶胶料配方及其操作程序

(1) 纯胶胶料配方 采用无炭黑填充的胶料作为天然橡胶硫化性能的比较试验。试验配方见表 1-10。

表 1-10　纯胶试验配方

材料名称	用量/质量份	材料名称	用量/质量份
天然橡胶(NR)	100.0	硬脂酸	0.5
氧化锌	6.0	促进剂 M	0.5
硫黄	3.5	合计	110.5

(2) 操作程序　采用实验室开炼机，混炼时每批胶容量（以克计）为配方量的 4 倍，辊筒表面温度为 70℃±5℃。混炼时辊距调整到使辊筒间保持有良好的滚动堆积胶。

将橡胶放在辊距为 0.2mm 的炼胶机上薄通两次，调节辊距至 1.4mm，使橡胶包辊塑炼，当橡胶光滑地包辊后，再调节辊距至 1.9mm，持续时间为 4min。加入硬脂酸、氧化锌、硫黄和促进剂 M，混炼 4min。由每边做 3/4 割刀三次，持续时间 3min。从辊筒上切下胶料，再将辊距调到 0.8mm，把整辊胶料竖起在炼胶机上薄通六次，时间为 2min，总的混炼时间为 13min。

胶料按 6mm 出片，并核对胶料重量，然后再按 2.2mm 出片，以备做其他试验用。混炼后至硫化前停放 2～24h。

(3) 硫化性能的评价

① 应力-应变性能　将胶料在 140℃下硫化 40min，硫化后的试片停放 16～72h，按 GB/T 528 或参照 ISO 37 测定应力-应变性能。

② 门尼黏度　按 GB/T 1232 或参照 ISO 289 测定未硫化胶料的门尼黏度。

1.2.9.2　填充炭黑配方及其操作程序

(1) 填充炭黑配方　采用填充炭黑的胶料作为天然橡胶硫化特性的比较试验。亦可用于异戊二烯橡胶（IR）的比较试验，试验配方见表 1-11。

表 1-11　填充炭黑试验配方

材料名称	用量/质量份	材料名称	用量/质量份
天然橡胶(NR)	100.0	油炉黑(HAF)	35.00
氧化锌	5.00	*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(TBBS)	0.70
硫黄	2.25		
硬脂酸	2.00	合计	144.95

(2) 操作程序　采用实验室用开炼机混炼时，在整个塑炼和混炼操作过程中，辊筒表面温度应保持在 70℃±5℃。塑炼时辊距固定为 0.5mm；混炼时，辊距调节到使辊筒间有良好的滚动堆积胶。

将橡胶放在辊距为 1.4mm 的炼胶机上包辊塑炼，时间为 1min；加入硬脂酸，每边做 3/4 割刀一次，时间为 1min；加入氧化锌和硫黄，每边做 3/4 割刀一次，持续时间 2min；以均匀速率加入炭黑，当约加入 1/2 炭黑时，把辊距调到 1.9mm，每边做 3/4 割刀一次，混入余下的 1/2 炭黑，当混完全部炭黑后，每边做 3/4 割刀一次，把落到接料盘中的炭黑加进胶料中，调节辊距为 0.8mm，

将胶料打卷，纵向薄通六次，持续时间 3min。总混炼时间为 20min。核对胶料重量。

将混炼胶压成厚约 2.2mm 的胶片，其他适宜厚度亦可，以备试验用。胶料混炼后停放 2～24h，再进行硫化。

(3) 硫化性能的评价

① 应力-应变性能　于 135℃将胶片分别进行 20min、30min、40min 和 60min 硫化，硫化后的试片停放 16～72h，按 GB/T 528 或参照 ISO 37 测定应力-应变性能。

② 门尼黏度　按照 GB/T 1232 或参照 ISO 289 测定未硫化胶料的门尼黏度。

1.2.10　水溶物测定

橡胶水溶物的含量与制造方法有关。水溶物主要是一些可溶性盐类，它对胶料的塑性及耐水性影响较大。因此，在选择耐水及绝缘橡胶制品用胶时，要了解其水溶物含量。

1.2.10.1　测定方法

称取 5g 剪碎至大约 $1mm^3$ 的颗粒试样，精确至 0.001g，置于 250mL 的烧瓶中，加入 100mL 水煮沸，蒸发至 20～30mL，将溶液过滤于已知重量的磁蒸发皿中，置水浴上蒸发。烧瓶中的试样再按上述步骤处理两次，与滤液合并于蒸发皿中。将滤液于水浴上蒸发至快干时取下，放入 70℃±2℃的恒温箱中烘 2h，取出放在干燥器内，冷却至室温（约 30min），称量。

1.2.10.2　结果的计算与表示

水溶物含量按式(1-33) 计算：

$$\text{水溶物含量}(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \tag{1-33}$$

式中，G_1 为水溶物和蒸发皿总质量，g；G_2 为蒸发皿质量，g；G 为试样质量，g。

1.3　合成橡胶及其共混物的分析方法

1.3.1　合成生胶凝胶含量的测定

(1) 原理　适用于测定非充油丁二烯橡胶（BR）、丁苯橡胶（SBR）和丁腈橡胶（NBR）生胶中小于 2.0%的凝胶含量，不适用于测定微凝胶。将放有一定量试样的过滤器悬置于甲苯中，在规定温度下静置溶解一定时间后，取出、洗涤、烘干、恒重。计算凝胶含量。

(2) 定义　合成生胶在甲苯中溶解一段时间后，留在孔径为 125μm 过滤器上的不溶物即为凝胶。

(3) 试剂 应使用分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。甲苯为易挥发的有毒液体，整个分析过程应在通风橱内进行。

(4) 仪器

① 分析天平：感量 0.0001g。

② 过滤器：用孔径为 125μm 的不锈钢网制成，其体积为 45mm×45mm×20mm。用过的过滤器可在发烟硝酸中浸泡 20h 左右，或在 550℃高温炉中灼烧 15min 后，用水清洗干净，反复使用。

③ 干燥箱：50～200℃，恒温控制精度为±1℃。

(5) 取样及试样制备

① 按照 GB/T 15340 规定方法取样。

② 从样品中多点割取，并用医用剪刀剪成 1mm×1mm×3mm 的细条试样。

(6) 分析步骤

① 过滤器恒重：将用蒸馏水洗净的过滤器放入温度控制在 100℃±2℃的干燥箱中干燥 1h，取出放入干燥器中冷却至室温，称量；再放入干燥箱内干燥 30min，取出放入干燥器内冷却至室温，称量。重复此步骤，直至相邻两次称量之差不大于 0.0003g，即为恒重。

② 称取已剪成细条的试样约 0.25g，精确至 0.01g。平铺在已恒重的过滤器内，使胶条之间互相不黏结。用量筒加 50mL 甲苯至称量瓶中，并将过滤器悬置于称量瓶中，使胶条全部浸没在甲苯中，但过滤器上端必须露出液面 2mm 以上。盖好称量瓶盖，放在通风橱内避光处，在 23℃±5℃温度下溶解 16～24h。

③ 用镊子将过滤器从称量瓶中取出。用滴瓶的滴管吸取甲苯 1.5～2mL，仔细地淋洗过滤器及其中的凝胶，以洗去残留在过滤器上的溶胶。重复此步骤，淋洗四遍。将过滤器放在铺有滤纸的搪瓷盘中，置于通风橱内通风 20min 左右。待过滤器上的甲苯基本挥发后，再放入温度控制在 100℃±2℃的干燥箱内干燥 1h，取出，移入干燥器中冷却至室温，称量。再放入干燥箱内干燥 30min，取出，放入干燥器中冷却至室温，称量。重复此步骤，直至相邻两次称量之差不大于 0.0003g。

(7) 结果的计算与表示 凝胶含量以其质量分数表示，按式(1-34) 计算，结果精确至小数点后一位。

$$W(\%)=\frac{m_2-m_1}{m_0}\times 100 \qquad (1\text{-}34)$$

式中，W 为凝胶含量，以质量分数计，%；m_0为试样质量，g；m_1为过滤器质量，g；m_2为过滤器加凝胶质量，g。

(8) 允许差

① 凝胶含量小于 1.0%时，两次平行测定结果之差不大于 0.2%。

② 凝胶含量在 1.1%～2.0%时，两次平行测定结果之差不大于 0.5%。

1.3.2 丁苯橡胶及其共混物的分析方法

丁苯橡胶中结合苯乙烯含量的测定见第 2 章 2.4.9.5，这里不再赘述。

1.3.2.1 丁苯橡胶中皂和有机酸含量的测定

(1) 原理 适用于丁苯橡胶中皂和有机酸含量的测定，可分为指示剂法（方法 A）和电位滴定法（方法 B）两种。电位滴定法更适用于填充高芳烃油的丁苯橡胶中皂和有机酸含量的测定。

采用溶剂萃取橡胶中的皂和有机酸，将萃取液分成若干份，分别测定皂和有机酸含量。

用标准酸溶液滴定，测定皂含量：

$$R—COO^- + H^+ \longrightarrow R—COOH$$

用标准碱溶液滴定，测定有机酸含量：

$$R—COOH + OH^- \longrightarrow R—COO^- + H_2O$$

由于橡胶中的皂和有机酸不是单一的化学物质，所以本方法仅给出了皂和有机酸含量的近似值。

(2) 试剂 使用分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

① 萃取剂

a. 乙醇-甲苯共沸液（ETA）：将无水乙醇与甲苯以 7∶3（体积比）混合；

b. 乙醇-甲苯-水混合液：将 95mL 的 ETA 与 5mL 的蒸馏水混合。

② 盐酸标准滴定溶液：$c(HCl)=0.05mol/L$。

③ 氢氧化钠标准滴定溶液：$c(NaOH)=0.1mol/L$。

④ pH=7 标准缓冲溶液：将 3.40g 磷酸二氢钾（KH_2PO_4）和 3.55g 磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）溶于蒸馏水中并在容量瓶中稀释至 1000mL。23℃时，新鲜配制溶液的 pH 值为 6.87。

⑤ pH=4 标准缓冲溶液：将 10.21g 邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$）溶于蒸馏水中，并在容量瓶中稀释至 1000mL；23℃时，新鲜配制溶液的 pH 值为 4.00。

⑥ pH=9 标准缓冲溶液：将 3.81g 十水合四硼酸钠（硼砂，$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）溶于蒸馏水中，并在容量瓶中稀释至 1000mL；23℃时，新鲜配制溶液的 pH 值为 9.20。

⑦ 百里酚蓝指示剂：将 0.06g 的百里酚蓝溶于 6.45mL 的 0.02mol/L 氢氧化钠滴定溶液中，并用蒸馏水稀释至 50mL。

(3) 试样制备 按 GB/T 15340 规定的方法制备试样，并剪成细条。称取约 2g 试样，精确至 1mg。

(4) 分析步骤

① 试液的制备。将一张圆形滤纸放入广口锥形瓶底部，并加入 100mL 萃取剂。一般使用乙醇-甲苯共沸液，对矾凝聚的橡胶，用乙醇-甲苯-水混合液。

制备好的试样逐一放入广口锥形瓶内，然后摇动锥形瓶，使萃取剂完全浸润试样，减少黏结。把回流冷凝器装在锥形瓶上，然后加热。在回流条件下，缓慢煮沸 1h，然后将萃取液转移至容量瓶内。在锥形瓶中新加入 100mL 萃取剂，煮沸 1h，将此萃取液也转移至容量瓶内，分别用 10mL 萃取剂洗涤胶样 3 次，洗涤液均转移至容量瓶中，待冷却至室温后，用萃取剂定容至 250mL，摇匀。

② 方法 A 试验步骤

a. 皂含量分析步骤　用移液管吸取 100mL 试液至锥形瓶内，加入 6 滴百里酚蓝指示剂，用盐酸标准滴定溶液滴定至颜色发生突变。另吸取 100mL 萃取剂用同样的方法做空白试验。

b. 有机酸含量分析步骤　用移液管吸取 100mL 试液至锥形瓶内，加入 6 滴百里酚蓝指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至颜色发生突变。另吸取 100mL 萃取剂用同样的方法做空白试验。

③ 方法 B 试验步骤

a. 皂含量分析步骤　连接酸度计。依次用 pH=7 标准缓冲溶液和 pH=4 标准缓冲溶液校正酸度计。用移液管吸取 100mL 试液于烧杯中，并在烧杯中放一磁力搅拌子，置于磁力搅拌器上，将玻璃电极和甘汞电极插入盛有试液的烧杯中，开启搅拌，在搅拌下用盐酸标准滴定溶液滴定试液 pH=4.8 为终点。当接近终点时，应减慢滴定速度，直至滴定终点。记录消耗盐酸标准滴定溶液的体积。另吸取 100mL 萃取剂用同样的方法做空白试验。

b. 有机酸含量分析步骤　依次用 pH=7 标准缓冲溶液和 pH=9 标准缓冲溶液校正酸度计。按上述分析步骤用氢氧化钠标准溶液滴定试液至 pH=11.0 为终点。记录消耗氢氧化钠标准溶液的体积。另吸取 100mL 萃取剂，用同样的方法做空白试验。

(5) 结果的计算与表示

① 皂含量 W_s 以质量分数表示，按公式(1-35) 计算：

$$W_s(\%)=\frac{0.25(V_1-V_2)c_1K_s}{m} \tag{1-35}$$

式中，V_1 为滴定试液消耗盐酸标准滴定溶液的体积，mL；V_2 为滴定空白试液消耗盐酸标准滴定溶液的体积，mL；c_1 为盐酸标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；m 为试样质量，g。

K_s 值从下列系数中适当选用：当皂为硬脂酸钠时，取 306；当皂为松香酸钠时，取 368；当皂为 50∶50 的硬脂酸钠与松香酸钠的混合物时，取 337；当皂为硬脂酸钾时，取 322；当皂为松香酸钾时，取 384；当皂为 50∶50 的硬脂酸钾与松香酸钾的混合物时，取 353；当皂为 50∶50 的硬脂酸钠与松香酸钾或硬脂酸钾与松香酸钠的混合物时，取 345。所得结果应表示至两位小数。

② 有机酸含量 W_0 以质量分数表示，按公式(1-36) 计算：

$$W_0(\%)=\frac{0.25(V_3-V_4)c_2K_s}{m} \tag{1-36}$$

式中，V_3为滴定试液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；V_4为滴定空白试液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；c_2为氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；m 为试样质量，g。

K_s 值从下列系数中适当选用：当酸为硬脂酸时，取 284；当酸为松香酸时，取 364；当皂为 50∶50 的硬脂酸与松香酸的混合物时，取 315。所得结果精确到两位小数。

(6) 允许差

① 方法 A 允许差　皂含量在 0～0.55%时，平行测定的两个结果的差值不大于 0.03%；有机酸含量在 3.00%～8.00%时，平行测定的两个结果的差值不大于 0.15%。

② 方法 B 允许差　皂含量在 0～0.05%时，平行测定的两个结果的差值不大于 0.01%；皂含量在 0.06%～0.55%时，平行测定的两个结果的差值不大于 0.03%；有机酸含量在 3.00%～8.00%时，平行测定的两个结果的差值不大于 0.12%。

1.3.2.2 用元素分析法测定丁二烯和苯乙烯含量

纯丁苯橡胶中的丁二烯和苯乙烯成分的含量，可利用校正曲线，通过元素分析求得。因为其组成与 C/H 之间的关系是已知的，丁苯橡胶苯乙烯含量与 C/H 之间的关系见表 1-12。

表 1-12　丁苯橡胶中苯乙烯含量与 C/H 之间的关系

C/H 值	苯乙烯含量/%	C/H 值	苯乙烯含量/%	C/H 值	苯乙烯含量/%
11.92	100	10.00	60	8.50	20
11.38	90	9.58	50	8.20	10
10.88	80	9.20	40	7.94	0
10.42	70	8.84	30	—	—

丁苯橡胶中的丁二烯含量，可测定其对二氯苯溶液的碘值求得。

测定方法：将 0.1g 试样与 50g 对二氯苯一起放入磨口烧瓶中，于 175～185℃下加热，直至试样完全溶解（约需 20～180min），冷却至室温后加入 50mL 氯仿，再加入 25mL 韦氏试剂的四氯化碳溶液。用磨口塞塞紧瓶口，在避光处放置 1h。随后，加入 25mL 15% 碘化钾水溶液和 50mL 水，游离出的碘用 0.05mol/L 硫代硫酸钠滴定。滴定接近终点时，加入 25mL 乙醇，以防止生成乳液，用淀粉作指示剂。同时做一空白试验。

丁苯橡胶中丁二烯含量按式(1-37) 计算：

$$丁二烯含量(\%)=2.705\frac{(V_1-V_2)c_B}{m}\times100 \tag{1-37}$$

式中，V_1、V_2分别为滴定试样和滴定空白所用硫代硫酸钠溶液体积，mL；c_B为硫代硫酸钠的浓度，mol/L；m 为试样质量，g。

丁苯橡胶中的丁二烯含量也可用红外光谱法或热重分析法测定，限于篇幅，这里不做介绍。

1.3.2.3 充油丁苯橡胶油含量测定

丁苯胶乳中加入油经凝聚制得充油丁苯橡胶。

(1) 原理 将试样先用乙醇-甲苯共沸液（ETA）抽提，然后再用丙酮抽提。将抽提过的橡胶烘干，称量，可得橡胶的全抽出物。由测得的全抽出物减去校正值，计算油含量。

(2) 方法 A 称取 1g 烘干的试样，精确至 0.0002g，剪成小条，逐条放入盛有 150mL 的乙醇-甲苯（7+3，体积比）共沸液（ETA）的 400mL 抽提瓶中，摇动使之完全润湿，以防黏结。将抽提瓶放在电热板上，回流抽提 10min，倒出溶液。用 10mL 的 ETA 共沸液洗净试样，然后加入 150mL 丙酮，置于电热板上回流抽提 15min。抽提过的试样移入已知质量的表面皿中，放入烘箱内，以 130℃±3℃烘 15min，称量，直至恒重。

油含量按式(1-38) 计算：

$$油含量(\%)=\frac{100\times(A-I)}{A}-(B+C+D) \tag{1-38}$$

式中，A 为抽提前的试样质量，g；I 为抽提后的试样质量，g；B 为有机酸，%；C 为皂含量，%；D 为防老剂，%。

(3) 方法 B 将试样通过辊筒压制成 0.5mm 厚的胶片，用剪刀剪成 5mm×20mm 的细条，称取约 6.0g 胶样，精确至 0.05g，置于瓶底放有滤纸的提取瓶中，加入 100mL ETA 共沸液回流 1h，弃去提取液，重复上述步骤两次，然后用 10mL 新鲜的 ETA 共沸液冲洗胶样，加入 25mL 丙酮缓慢煮沸约 5min。把提取后的胶样松散地放在预先称重的铝碟中（精确至 0.0001g），放在 105℃±5℃、压力小于 1.3kPa（10mmHg）的真空干燥箱中，干燥 1.5h 后称重，精确至 0.0001g。

丁苯橡胶中油含量分别按式(1-39) 和式(1-40) 计算。

$$1712^{\#}胶：填充油=A-5.76(\%) \tag{1-39}$$

$$1778^{\#}胶：填充油=A-5.7(\%) \tag{1-40}$$

式中，A 为橡胶中提取物含量，%。

$$A(\%)=100-\frac{W}{S}\times 100 \tag{1-41}$$

式中，W 为试样经提取并干燥后的质量，g；S 为试样质量，g。

1.3.2.4 丁苯橡胶中防老剂含量测定

常用于合成橡胶中的防老剂或稳定剂有四种，它们是苯基-β-萘胺、丙酮与二苯胺反应产物、混合的烷基二苯胺及混合烷基酚。本节仅提供四种防老剂的测定方法。

关于防老剂的定性分析，可用薄层色谱分析法，参阅 ASTM D3156 推荐的

防降解剂（稳定剂、防老剂及防臭氧剂）的薄层色谱分析。

(1) 胺类防老剂的溶剂溶解紫外分光光度分析法

① 原理　将已称重的试样溶于对应的分光光度计用的溶剂中，在容量瓶中准确稀释至250mL，溶液的吸收值用紫外分光光度计测定，并由此计算防老剂的含量。

② 溶剂　防老剂测定用的溶剂和测定条件如表1-13所示。在指定测定防老剂的波长下，溶剂的透光率要大于0.90。如果用甲苯时，则要大于0.80。

③ 试样制备　将试样在炼胶机上压成厚为0.5mm的胶片并剪成小块，准确称取几份试样，估计含有1.5～2.5mg苯基-β-萘胺，或丙酮与二苯胺反应产物，或2～2.5mg混合的烷基二苯胺。

表 1-13　防老剂测定用的溶剂和测定条件

抗氧剂	光谱溶剂	波数/cm^{-1}	每250mL中1g试样背景校正值
苯基-β-萘胺	甲苯	309±1	0.085
	甲基环己烷	309±1	0.085
丙酮与二苯胺反应生成物	85%甲基环己烷+15%乙醇	288±1	0.235
混合的烷基二苯胺	甲基环己烷	288±1	0.225
	85%甲基环己烷+15%乙醇	288±1	0.225
苯基-β-萘胺	甲苯	309±1	0.280
	甲基环己烷	309±1	0.320
	85%甲基环己烷+15%乙醇	288±1	0.495
丙酮与二苯胺反应生成物	甲基环己烷	288±1	0.495
混合的烷基二苯胺	85%甲基环己烷+15%乙醇	288±1	0.495

④ 吸收率的测定　取不少于两个具有代表性的防老剂试样，如为丙酮与二苯胺反应物，或混合的烷基二苯胺需加热至能流动，将其充分混合，用分光光度计用的对应溶剂制备标准溶液。1cm厚的溶液与浓度若干的待测溶液吸光值如下：苯基-β-萘胺或丙酮二苯胺反应产物为2.4，混合的烷基二苯胺为3.2，然后量取3份3.00mL溶液，置于100mL容量瓶中。用分光光度计用的溶剂将溶液稀释至100mL，充分混合，按表1-13所示的适当波长测定溶液的吸光值，同时做空白试验。吸收率α按式（1-42）计算：

$$\alpha(\%)=100A/yz \tag{1-42}$$

式中，A为测得的吸光值（3个测试的平均值）；y为防老剂的标准溶液浓度，kg/m^3；z为吸取标准溶液的体积，mL。

⑤ 测定方法　称取干燥后的试样于250mL容量瓶中，用溶剂溶解，必要时稍加热，待试样完全溶解后冷却至室温，稀释至250mL，混合均匀。再用分光光度计测定溶液的吸光值，同时做一空白试验。如吸光值不在0.4～1.0范围内，可增加取样或将溶液稀释，直至达到此范围要求，并进行校正计算。

⑥ 结果的计算与表示　防老剂含量按式(1-43）计算：

$$防老剂含量(\%)=\frac{25(A-B)}{W\alpha} \tag{1-43}$$

式中，A 为测得的吸光值；B 为聚合物基底吸光值的校正值；W 为试样质量，g；α 为吸收率。

(2) 胺类防老剂的橡胶抽提物紫外吸收分光光度测定法

① 原理　橡胶用乙醇-甲苯共沸液（ETA）抽提，将抽提物置于容量瓶中，稀释至 250mL，用紫外分光光度计测定其吸光值，计算防老剂含量。

② 试样制备　称取干燥后的橡胶条 6g，置于盛有 100mL ETA 共沸液的抽提瓶中，为避免胶条相互粘附或与瓶底粘连，瓶底可放一张滤纸，逐一加入胶条并摇动。置电热板上回流加热约 1h，然后将抽提液移入 250mL 容量瓶中，用 20mL 新鲜的 ETA 混合溶剂冲洗胶样，洗液并入容量瓶中。抽提瓶中再加入 100mL 的 ETA 混合溶剂，于电热板上回流 20min，用 20mL 的 ETA 溶剂冲洗胶样，洗液并入容量瓶中，冷却至室温，用 ETA 溶剂稀释至 250mL，充分混合。准确吸取 2mL 抽提液移入 100mL 容量瓶中，用表 1-13 规定的分光光度计用溶剂稀释至刻度。

③ 测定方法　用紫外分光光度计及 1mL 石英槽，按表 1-13 规定的波长测定防老剂溶液的吸光值。将分光光度计溶剂及 ETA 溶剂与含 ETA 橡胶抽提物溶液相同比例做空白试验。如含有防老剂溶液的吸光值不在 0.4～1.0 的范围时，需另取不同量的 ETA 抽提液，使吸光值恰在规定的范围内。在空白试验和试样测定中，应取相同比例的 ETA 共沸液。

④ 结果的计算与表示　防老剂含量按式(1-44) 计算：

$$防老剂(\%)=\frac{2500A}{WV\alpha} \tag{1-44}$$

式中，A 为测得溶液的吸光值；W 为试样的质量，g；V 为 ETA 抽提物的体积，mL；α 为吸收率。

(3) 混合烷基酚类防老剂的橡胶抽提物紫外吸收分光光度测定法

① 原理　取橡胶的 ETA 共沸液，使其呈中性和碱性后，在规定的波长，用紫外光光度计测得碱性及中性溶液吸光值的差与混合烷基酚的浓度成比例。

② 参比标准的制备及校准　分光光度的测定应与制备标准同日进行，分光光度计的夹缝宽度不得超过 0.5mm，取 0.300g 混合烷基酚（MAP）溶于 1L 无水乙醇中（乙醇-MAP 溶液）。取 2 个 50mL 容量瓶，分别制备碱性及中性的标准溶液如下。

a. 碱性标准溶液：5mL 乙醇-MAP 溶液，5mL ETA 共沸液，10mL $c(KOH)=0.5mol/L$ 氢氧化钾溶液，用乙醇稀释至 50mL 刻度。

b. 中性标准溶液：5mL 乙醇-MAP 溶液；5mL ETA 共沸液；用乙醇稀释至 50mL 刻度。

配制相应的参比溶液如下。

a. 碱性参比溶液：5mL 的 ETA 共沸液；10mL $c(KOH)=0.5mol/L$ 氢氧化钾溶液，用乙醇稀释至 50mL 刻度。

b. 中性参比溶液：5mL 的 ETA 共沸液，用乙醇稀释至 50mL 刻度。

在波长 301nm 处测定每一溶液的吸光值。每次测定时，于参比槽中放置相应的参比溶液，以观察吸收值 $A_{碱性}$ 及 $A_{中性}$，按式(1-45) 计算吸收率（$\alpha_{碱性}-\alpha_{中性}$）：

$$\alpha_{碱性}-\alpha_{中性}(\%)=\frac{A_{碱性}-A_{中性}}{0.030} \tag{1-45}$$

式中，$\alpha_{碱性}$ 为计算得到的碱性标准溶液吸收率；$\alpha_{中性}$ 为计算得到的中性标准溶液吸收率；$A_{碱性}$ 为测得的碱性标准溶液吸收率；$A_{中性}$ 为测得的中性标准溶液吸收率。

③ 试样的制备　参照胺类防老剂的橡胶抽提物紫外吸收分光光度测定法中的试样制备方法进行。

④ 测定方法　分光光度的测定必须与抽提工作同日进行；用 2 个 50mL 容量瓶制备碱性及中性溶液。

a. 碱性溶液：5mL 的 ETA 共沸液；10mL $c(KOH)=0.5mol/L$ 氢氧化钾溶液，用乙醇稀释至 50mL 刻度。

b. 中性溶液：5mL 的 ETA 共沸液，用乙醇稀释至 50mL 刻度。

配制相应的参比溶液如下。

a. 碱性参比溶液：5mL 的 ETA 共沸液，10mL $c(KOH)=0.5mol/L$ 氢氧化钾溶液，用乙醇稀释至 50mL 刻度。

b. 中性参比溶液：5mL 的 ETA 共沸液，用乙醇稀释至 50mL 刻度。

在波长 301nm 处测定每一溶液的吸光值，每次测定时于参比槽中放一参比溶液，观察吸光值各为 $A_{碱性}$ 及 $A_{中性}$。

⑤ 结果的计算与表示　混合烷基酚（MAP）的含量按式(1-46) 计算：

$$MAP(\%)=\frac{A_{碱性}-A_{中性}}{\alpha_{碱性}-\alpha_{中性}}\times 2.4\times 100 \tag{1-46}$$

(4) *N*,*N'*-二苯基或 *N'*-烷基对苯二胺防老剂的橡胶抽提物氧化法测定

① 原理　取橡胶 ETA 共沸液，用锌及乙酸将稳定剂的氧化态还原为胺作为参比溶液；另取 1 份 ETA 共沸液，用过氧化苯甲酰将稳定剂氧化为蓖二胺，用分光光度计测定溶液的吸光值，由此计算稳定剂的百分含量。

② 仪器　带有 1cm 比色槽和能在波长 400～500nm 范围内进行测定的分光光度计。

③ 试剂

a. 过氧化苯甲酰溶液　溶解 1g 过氧化苯甲酰于 20mL 苯中，加 15mL 乙酸，此溶液用时现配。

b. ETA 共沸液　将 70 份乙醇及 30 份甲苯混合，加入氧化钙回流 4h，蒸馏

弃去最初及最后的馏分，只取在1℃波动范围内的沸腾馏出液。如用无水乙醇可不用蒸馏。

④ 标定　称取0.05g *N*,*N*′-二苯基对苯二胺或0.8g *N*-烷基-*N*′-苯基对苯二胺，准确称量至0.1mg，置于100mL烧杯中，加入50mL ETA共沸液，溶解完全后移入100mL容量瓶中，用ETA共沸液稀释至刻度，吸取此溶液10mL，用ETA共沸液稀释至100mL，为备用校正值体积。

⑤ 吸取上述溶液25mL移入100mL烧杯中，另取1份25mL溶液移入50mL容量瓶中，在瓶上加“测量”标记，用移液管加入10mL过氧化苯甲酰溶液，用ETA共沸液稀释至刻度。烧杯中的溶液加入5mL乙酸和1～1.5g锌粉，徐徐加热5min，将溶液滤入50mL容量瓶中，用ETA共沸液洗涤滤纸，洗液并入容量瓶中，用ETA共沸液稀释至刻度并注参比标记。

⑥ 在测量溶液加入过氧化苯甲酰后，等待30min±5min，将测量和参比溶液注入1cm比色槽中，进行400～500nm的光谱扫描，找出最大的吸收波长。用ETA共沸液冲洗两个比色槽，再盛入ETA共沸液，在参比光路中用参比溶液比色槽测定测量溶液比色槽的吸光度。计算最大吸收波长的吸收率。

⑦ 增量油的校正　计算4g试样中增量油的总量。于100mL烧杯中称人此数量的增量油，精确至0.01g，其类型应与试样中的相同，溶于ETA共沸液中，移入250mL容量瓶，用ETA共沸液稀释至刻度。用移液管移取25mL溶液于100mL烧杯中，另移1份25mL溶液于50mL容量瓶中，在瓶上加“测量”标记，用移液管加入10mL过氧化苯甲酰溶液，用ETA共沸液稀释至刻度。用ETA共沸液冲洗两个比色槽，再盛上ETA共沸液。在参比光路中用参比溶液比色槽测量用于测量溶液比色槽的吸光度，计算增量油的校正值。

⑧ 试样制备　取烘干胶样，滚压成厚为0.5mm以下的薄片，将约4g薄胶片切成宽度不超过10mm、长度不大于50mm的胶条。

⑨ 测量方法

a. 准确称4g干胶条，加入75mL的ETA共沸液于广口瓶中，瓶底放一张滤纸，逐条加入，并不断摇动烧瓶，以免粘连。将瓶放在电热板上，接上冷凝器，回流加热1h，将溶液倒入250mL容量瓶中。重复回流两次，连续用10mL的ETA共沸液冲洗试样两次，洗液并入容量瓶中，冷却至室温，用ETA共沸液稀释至刻度。

b. 用移液管吸取25mL溶液，移入100mL烧杯中，另移1份25mL溶液于50mL容量瓶中，在瓶上加测量标记，用移液管加入10mL过氧化苯甲酰溶液，用ETA共沸液稀释至刻度。

c. 加5mL乙酸和1～1.5g锌粉于烧杯溶液中，徐徐加热5min，将溶液滤入50mL容量瓶中，用ETA共沸液洗涤滤纸，洗液并入容量瓶中。用ETA共沸液稀释至刻度，标上参比标记。

d. 使用参比比色槽的参比溶液，测定测量溶液的吸光度，要用1cm比色槽

在校正时找到的最大吸收波长测定，要在加入过氧化苯甲酰溶液后的 30min±5min 内读取读数。

e. 用 ETA 共沸液冲洗两个比色槽，再注入 ETA 共沸液。在参比光路中用参比溶液比色槽测定用于测量溶液的比色槽的吸光度。计算试样中稳定剂的总量。

f. 对苯二胺稳定剂含量按式(1-47) 和式(1-48) 计算：

$$\alpha_s(\%)=\frac{10V_1V_4(A-c)}{bFW} \tag{1-47}$$

$$稳定剂(\%)=\frac{V_2V_4(\alpha_s-c)\times100}{\alpha_s bFS}-\frac{V_3V_4S(A_0-c)\times100}{\alpha_s bF\times4\times4} \tag{1-48}$$

式中，α_s为稳定剂的吸收率；A 为校正溶液的吸光度；A_0为油校正溶液吸光度；b 为比色槽长度，cm；c 为比色槽校正值；F 为用于上述⑨中 b 项所述制备溶液的备用溶液量，mL；S 为试样质量，g；V_1为上述④所述备用校正值体积，L；V_2为上述⑨中 a 项所述备用试样溶液体积，L；V_3为上述⑦增量油的校正所述备用油校正溶液体积，L；V_4为上述⑨中 b 项所述最终溶液体积，mL；W 为校正用的稳定剂质量，g。

如严格遵守操作规程，以上式可简化为式(1-49) 及式(1-50)。

$$\alpha_s(\%)=2.00(A-c)/W \tag{1-49}$$

$$稳定剂(\%)=\frac{0.5\times(\alpha_s-c)\times100}{\alpha_s S}-\frac{(A_0-c)\times3.1\times S}{\alpha_s} \tag{1-50}$$

1.3.2.5 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物分析

本分析方法适用于以苯乙烯和 1,3-丁二烯为单体，采用阴离子聚合制得的线形、星形嵌段共聚物（SBS）及添加填充油的嵌段共聚物（SBS）。挥发分的测定按GB/T 6737烘箱法进行测定；灰分的测定按 GB/T 4498 的规定进行测定；拉伸性能的测定按 GB/T 528 制备试样，采用哑铃状Ⅰ型裁刀切取试样，然后测定 300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形；硬度的测定按 GB/T 528制备试样，按 GB/T 531 测定试样的硬度。溶体流动速率按 GB/T 3682 测定，采用 200℃、5kg、标准口模内径为 2.095mm±0.05mm 的试验条件（充油 SBS 采用 190℃、5kg、标准口模内径为 2.095mm±0.05mm 的试验条件）。试验前应对样品进行烘干处理（在 100℃±5℃条件下烘烤时间一般应控制在 1.5h 以上），或者直接用预成型片或模压成型的试片剪碎后测定。

1.3.3 聚丁二烯橡胶及其共混物的分析方法

1.3.3.1 溶聚型聚丁二烯橡胶（BR）评价方法

(1) 取样和制样 按 GB/T 19187 的规定取样 1.5kg，按 GB/T 15340 制备试样。

(2) 物理化学试验

① 门尼黏度按 GB/T 15340 制备试样，按 GB/T 1232.1 测定门尼黏度。测

试结果以 ML[(1+4)100℃] 表示。测定门尼黏度的胶料最好不过辊，如果需要过辊，开炼机辊筒表面温度保持在 35℃±5℃。

② 挥发分按 ISO248—2005 测定。

③ 灰分含量按 GB/T 4498 测定。

(3) 聚丁二烯橡胶用混炼胶试样的制备

① 标准试验配方（见表 1-14） 应使用符合国家或国际标准的参比材料。如果无法得到标准参比材料，应使用有关团体认可的材料。

表 1-14 标准试验配方

材　料	用量/质量份	
	非充油胶	充油胶
聚丁二烯橡胶	100.00	100.00①
氧化锌	3.00	3.00
通用工业参比炭黑	60.00	60.00
硬脂酸	2.00	2.00
ASTM103# 油②	15.00	—
硫黄	1.50	1.50
TBBS③	0.90	0.90
总计	182.40	167.40④

① 指含填充油的橡胶 100 份。

② 这种油的密度为 0.92g/cm³，可以从 Sun oil、Industrial products Dept 1068 Walnut Street、Philadelphia PA19103 USA 获得 3.8～19L 包装的这种商品油，其他油如 Circosol 4240、R. E. Caroll ASTM103# 油具有下列特性：在 100℃时运动黏度为 16.8mm²/s±1.2mm²/s，黏重常数为 0.889±0.002。在 37.8℃时，根据 Saybot 通用黏度在 15.5℃/15.5℃时的相对密度计算黏重常数（VGC），按式(1-51) 计算：

$$VGC=\frac{10d-1.0752\lg(\nu-38)}{10-\lg(\nu-38)} \tag{1-51}$$

式中，d 为 15.5℃/15.5℃时的相对密度；ν 为在 37.8℃时的 Saybot 通用黏度。

③ *N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺，粉末状，其最初甲醇不溶物质量分数应不小于 0.3%；该促进剂应在室温下储存于密闭容器内，并每 6 个月检查一次甲醇不溶物含量，若超过 0.75%，则应废弃或重结晶。

④ 以充油量为 37.5%（质量分数）的充油 BR 为准。

② 胶料混炼　试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序按 GB/T 6038 的规定进行。

a. 胶料混炼方法

(a) 方法 A：密炼机混炼；溶聚型聚丁二烯橡胶用开炼机混炼困难，建议用密炼机混炼，以期获得满意的混炼效果。

(b) 方法 B：初混炼用密炼机，终混炼用开炼机。

(c) 方法 C_1 或方法 C_2：开炼机混炼。

(d) 方法 A、B、C_1、C_2 四种炼胶方法的具体操作程序见 GB/T 8660，这里不再赘述。不同的混炼方法会给出不同的结果。

b. 胶料的环境调节　混炼胶在硫化前调节 2～24h，最好按 GB/T 2941 的规定在标准温度和湿度下进行调节。

(4) 硫化特性评价

① 用圆盘振荡硫化仪测定 测定的标准试验参数：在规定时间的 ML、M_H，t_{s1}、$t'_{c(50)}$和$t'_{c(90)}$。

按 GB/T 9869 的规定测定硫化特性，试验条件为：振荡频率 1.7Hz (100r/min)；振幅 1°；量程至少选择 M_H 为满量程的 75%，某些橡胶可能达不到满量程的 75%；模腔温度 160℃±0.3℃；无预热时间。

② 采用无转子硫化仪 测定的标准试验参数：在规定时间的 F_L、F_{max}，t_{s1}、$t'_{c(50)}$和$t'_{c(90)}$。

按 GB/T 16584 的规定测定硫化特性，试验条件为：振荡频率 1.7Hz (100r/min)；振幅 0.5°；量程至少选择 F_{max}为满量程的 75%，某些橡胶可能达不到满量程的 75%；模腔温度 160℃±0.3℃；无预热时间。

(5) 硫化拉伸应力-应变性能的评价 试片硫化条件为 145℃±0.5℃，硫化时间分别为 25min、35min、50min；也可以选择 150℃±0.5℃，硫化时间分别为 20min、30min、50min。试验过程所选择的三种硫化时间应包括胶料的欠硫、正硫和过硫。

按 GB/T 2941 规定的标准温度和湿度进行调节，硫化试片应调节 16～96h。

按 GB/T 528 规定测定硫化橡胶拉伸应力-应变性能。

1.3.3.2 防老剂 264 含量测定

顺丁橡胶的防老剂一直沿用防老剂 264。随着近年来国内外市场的不断变化，顺丁橡胶应用范围的不断扩大，使用防老剂 264 作防老剂的顺丁橡胶储存期短、抗氧化能力差等缺点进一步突出。为了改善这一问题，可使用防老化性能较防老剂 264 更优的防老剂 1076。防老剂 1076 属于酚类防老剂，理论研究可以用比色法测定其含量，但是目前还未正式投入使用。所以本章节仅介绍防老剂 264 含量的测定。

(1) 原理 稀氨水溶液中，用作显色剂的磷钼酸变成浅黄色的磷钼酸铵，其中的六价钼被防老剂还原，使溶液呈蓝色，用分光光度计于波长 680nm 处进行比色。

(2) 防老剂 264 标准溶液的制备 准确称取 0.3000g 精制的防老剂 264，精确至 0.0002g，置于 100mL 容量瓶中，用乙醇溶解并稀释至刻度。用移液管吸取此溶液 5mL，注入 100mL 容量瓶中，用乙醇稀释至刻度。此溶液含防老剂 264 为 0.15mg/mL。

(3) 标准曲线的绘制 用移液管吸取 0.5mL、1.0mL、2.0mL、3.0mL、4.0mL、5.0mL 浓度为 0.15mg/mL 的防老剂 264 标准溶液，分别注入 6 个 25mL 容量瓶中，加入乙醇使每个容量瓶溶液体积均为 5mL，再用移液管加入 4mL 的 4%磷钼酸乙醇溶液和 10mL 的 1∶40 氢氧化铵溶液，用蒸馏水稀释至刻度。显色 10min 后，在分光光度计上用 1cm 比色池于波长 680nm 处测其吸光度，同时做一空白试验。以浓度对其相应的吸光度（减去空白值）绘制标准曲线。

(4) 测定方法 称取试样 0.5g，精确至 0.0001g，剪成 1mm 以下的细条，放到 50mL 磨口三角瓶中，加入 10mL 乙醇，将三角瓶与冷凝管连接好，在 90～100℃水浴上加热回流 40min，用吸管将抽提液移入 50mL 容量瓶中，按同样方法再抽提一次，将抽提液和洗瓶的乙醇溶液均移入 50mL 容量瓶中，用乙醇稀释至刻度。然后用移液管吸取 5mL 抽提液置于 25mL 容量瓶中，按标准曲线绘制的相同步骤进行比色测定。

(5) 结果的计算与表示 由测得的吸光度（减去空白值），从标准曲线查得相应的浓度，再按式(1-52) 计算：

$$防老剂\ 264(\%)=\frac{125c}{VW} \tag{1-52}$$

式中，c 为从标准曲线上查得的浓度，mg/mL；V 为由 50mL 抽提液中吸取的溶液体积，mL；W 为试样质量，g。

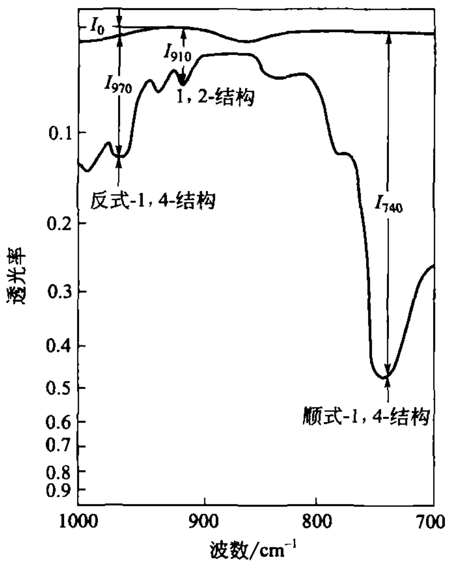


图 1-10 顺丁橡胶红外光谱

1.3.3.3 顺式-1,4-结构含量测定

(1) 原理 顺丁橡胶的红外光谱见图 1-10。如图 1-10 所示，顺式-1,4-结构、1,2-结构和反式-1,4-结构分别在 740cm^{-1}、910cm^{-1} 和 970cm^{-1} 波数时有特征吸收峰，用光密度比值法测定各种结构的含量。

称取 0.5g 干燥剪碎胶粒，置于三角瓶中，加入 10mL 苯，放置 3～4h。待试样完全溶解后，将胶液均匀地滴在氯化钠晶片上，用红外灯烤干成薄片，然后在红外分光光度计上测得红外吸收谱（见图 1-10)。实测得顺式-1,4-结构在 740cm^{-1} 波数处入射光和出射光透光率，通过计算求得顺式-1,4-结构含量。

(2) 结果的计算与表示 顺式-1,4-结构含量按式(1-53) 计算：

$$顺式\text{-}1,4\text{-}结构含量(\%)=\frac{\lg\frac{I_0}{I}/(\Sigma)}{\Sigma\left[\lg\frac{I_0}{I}/(\Sigma)\right]}\times 100 \tag{1-53}$$

式中，I_0 为顺式-1,4-结构在 740cm^{-1} 处的入射光透光率；I 为顺式-1,4-结构在 740cm^{-1} 处的出射光透光率；(Σ) 为消光系数；$\Sigma\left[\lg\frac{I_0}{I}/(\Sigma)\right]$ 为各种结构的光密度比值的总和。

(3) 注意事项

① 氯化钠晶片在使用前要用苯洗净，烘干，有时还须细心抛光。

② 试样薄膜厚度必须适当，一般控制透光率在20%～80%为宜。

1.3.4 氯丁橡胶分析

对防老剂D含量、皂化值分析方法因篇幅所限，本节不做详细介绍。

1.3.4.1 盐酸含量测定

(1) 原理 将氯丁橡胶溶于苯中，用乙醇凝聚。溶液用氢氧化钠标准溶液滴定（以酚酞为指示剂），计算盐酸含量。

(2) 测定方法 取10g试样，在辊距为0.5mm的炼胶机上薄通10次，下片后剪成长20～30mm、宽1mm的胶条。称取胶条1g，精确至0.0002g，置于干燥的250mL带磨口塞的三角瓶中，加入50mL无水的苯，定时摇动至橡胶完全溶解（约4～5h)。再向溶液中加入50mL乙醇，摇动至氯丁橡胶凝块析出于瓶底。瓶中溶液用$c(KOH)=0.1mol/L$氢氧化钾乙醇溶液滴定（以酚酞为指示剂)，滴定至淡红色30s不褪色为终点。同时做空白试验。

(3) 结果的计算与表示 氯丁橡胶中盐酸含量按式(1-54）计算：

$$盐酸含量(\%)=\frac{(V_1-V_2)c_B\times 0.03645}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}54)$$

式中，V_1为滴定试样氢氧化钾溶液的用量，mL；V_2为空白试验氢氧化钾溶液的用量，mL；c_B为氢氧化钾溶液的浓度，mol/L；G为试样质量，g。

1.3.4.2 总氯含量测定

(1) 熔融法

① 原理 将试样与碳酸钠-硝酸钾混合物于350～400℃熔融，使之分解为氯化氢同时转化为氯化钠，以硝酸银容量法测定。

② 铁铵矾指示剂配制 称取30g铁铵矾，溶于100mL蒸馏水（或纯水）中，加入稀硝酸（1＋20，体积比）至溶液由褐色变成黄绿色，储于棕色瓶中待用。

③ 测定方法 称取试样0.2g，精确至0.0002g，剪成细胶条，置于底部垫有一层碳酸钠-硝酸钾混合物的坩埚中，上面再盖一层上述混合物，加盖，置于马弗炉中，逐渐升温至400℃熔融3～4h。当熔融物均匀一致并不含黑点时，停止加热。取出坩埚，稍冷后加沸水使之溶解，全部移入烧杯中，加硝酸使溶液恰成酸性（以酚酞作指示剂)，再加入过量0.5～1mL硝酸调节酸度。盖上表面皿，将溶液加热至沸，用移液管加入30mL的$c(AgNO_3)=0.1mol/L$硝酸银溶液，于避光处放置至室温后，加入5mL硝基苯，激烈摇动，使沉淀物被硝基苯包住后加入5mL铁铵矾指示剂，用0.1mol/L硫氰酸铵溶液滴定至微红色为终点。同时做空白试验。

④ 结果的计算与表示 氯丁橡胶中总氯含量按式(1-55）计算：

$$总氯含量(\%)=\frac{(V_1-V_2)c_B\times 0.0355}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}55)$$

式中，V_1为空白试验硫氰酸铵溶液用量，mL；V_2为滴定试样硫氰酸铵溶液用量，mL；c_B为硫氰酸铵溶液的浓度，mol/L；G为试样质量，g，0.0355为计算系数。

(2) 氧瓶燃烧法

① 原理　将氯丁橡胶用氧瓶燃烧法分解后，氯离子溶于氢氧化钠吸收液中，用硝酸汞标准溶液滴定，由浅黄色变紫色为终点。

② 测定方法　称取试样20～30mg，精确至0.1mg，用刀形无灰滤纸包好，放入三角瓶中，加10mL重蒸馏水、1mL的$c(NaOH)=2mol/L$氢氧化钠吸收液和3滴30%过氧化氢，充氧气30～60s后点燃滤纸尾部。待滤纸和试样充分燃烧后，放置2～3h，用水洗涤瓶塞和铂丝，洗液并入三角瓶中，加热煮沸3～5min，冷却后加入40mL乙醇、5滴0.05%溴酚蓝乙醇溶液作指示剂，先用$c(HNO_3)=0.5mol/L$硝酸溶液中和，然后用$c(HNO_3)=0.05mol/L$硝酸溶液小心滴定至溶液呈黄色（pH值为2～3）。再过量加入1mL 0.05mol/L硝酸溶液，加入5滴二苯卡贝松，用$c[Hg(NO_3)_2]=0.005mol/L$硝酸汞标准溶液滴定，由浅黄色变至紫色为终点。

③ 结果的计算与表示　氯丁橡胶中总氯含量按式(1-56)计算：

$$总氯含量(\%)=\frac{c_B V\times 35.46}{G}\times 100 \tag{1-56}$$

式中，c_B为硝酸汞标准溶液浓度，mol/L；V为滴定试样硝酸汞标准溶液用量，mL；G为试样质量，g。

1.3.4.3 氯丁橡胶（CR）评价方法

氯丁橡胶评价方法适用于硫黄调节型CR、硫醇调节型CR。

(1) 标准试验配方　标准试验配方见表1-15。

表1-15　标准试验配方

配方		1	2	3	4
CR	硫黄调节型/质量份	100.00	100.00		
	硫醇调节型/质量份			100.00	100.00
硬脂酸/质量份		0.50	0.50		
氧化镁①/质量份		4.00	4.00	4.00	4.00
工业参比炭黑(IRB7)/质量份			25.00		25.00
氧化锌/质量份		5.00	5.00	5.00	5.00
占交联剂80%的3-甲基噻唑啉-2-硫酮/质量份				0.45	0.45
总计		109.50	134.50	109.45	134.45
投料系数②	小型密炼机(Cam机头)	0.76	0.63	0.76	0.63
	小型密炼机(Banbury机头)	0.65	0.54	0.65	0.54

① 吸碘值为80～100mg/g，纯度≥92%。

② 对于小型密炼机，称量橡胶、炭黑应精确到0.01g，配合剂应精确到0.001g。

应使用符合国家标准规定的参比材料，如果不能获取国家标准的参比材料，则应使用有关团体认可的材料。

配方 1 和配方 2 用于硫黄调节型 CR，配方 3 和配方 4 适用于硫醇调节型 CR。

按 GB/T 19187—2003 取样。开炼法 A 适用于配方 1 和配方 2，开炼法 B 适用于配方 3 和配方 4，小型密炼机混炼法适用于所有配方。不同的炼胶方法会得出不同的结果。

(2) 硫化胶的制备和试验

① 焦烧时间的测定　按照 GB/T 1233 的规定测定混炼胶料的焦烧时间。采用大转子时，试验温度为 125℃±1℃，从最低值上升 5 个门尼单位对应的时间。

② 门尼黏度的测定　按照 GB/T 1232.1 的规定测定门尼黏度。

③ 硫化胶拉伸应力-应变性能的评价　按照 GB/T 6038 的规定制备硫化试片。硫化和硫醇调节型的 CR，推荐的标准硫化温度和硫化时间分别为 160℃、15min。为了严格监控生产，生产过程中的质量控制可以在 1～6h 内测定，但测定结果可能会有一点儿差别。按照 GB/T 528 制备试样，并测定拉伸强度、定伸应力及拉断伸长率。

(3) 硫化特性的评价

① 用圆盘振荡硫化仪测定　测定的标准试验参数：在规定时间的 ML、M_H，t_{s1}、$t'_{c(50)}$ 和 $t'_{c(90)}$。

按 GB/T 9869 的规定测定硫化特性，试验条件为：振荡频率 1.7Hz (100r/min)；振幅±1°；模腔温度 160℃±0.3℃；无预热时间；试验时间 30min。

注意：如果合适，建议 M_H 为 30min 时的扭矩值。

② 采用无转子硫化仪　推荐测定的标准试验参数：在规定时间时的 F_L、F_{max}，t_{s1}、t_{50} 和 t_{90}。

按 GB/T 16584 的规定测定硫化特性，试验条件为：振荡频率 1.7Hz (100r/min)；扭力剪切硫化仪振幅±0.5°；线性剪切硫化仪振幅为±0.05mm；模腔温度 160℃±0.3℃；无预热时间；试验时间 30min。

1.3.5 丁腈橡胶分析

丁腈橡胶溶胀度测定按照 1.1.10 节进行，这里仅介绍丙烯腈-丁二烯橡胶 (NBR) 的评价方法和丁腈橡胶中结合丙烯腈含量的测定方法。

1.3.5.1 丙烯腈-丁二烯橡胶 (NBR) 评价方法

(1) 取样和制样　按 GB/T 15340 的规定取样，样品数量 1.5kg。按 GB/T 15340 的规定制备试样。

(2) 生胶的物理和化学试验

① 门尼黏度按 GB/T 1232.1 的规定测定，测定结果以 50ML(1+4)100℃表示。

② 挥发分按 GB/T 6737 的规定测定。对于不宜使用热辊法的丁腈橡胶，可

采用 105℃±5℃的烘箱法。

③ 灰分按 GB/T 4498 的规定测定。

(3) 评价用混炼胶试样的制备

① 标准试验配方 见表 1-16。

表 1-16 标准试验配方

材料	质量份	材料	质量份
丁腈橡胶	100.00	炭黑④	40.00
氧化锌①	3.00	TBBS⑤	0.70
硫黄②	1.50	合计	146.20
硬脂酸③	1.00		

① GB/T 3185 一级品。

② GB/T 2449 一级品；2% $MgCO_3$ 涂层硫黄见 SH/T 1611—2004 中 5.2.2.2 的注。

③ GB/T 9103。

④ 应使用通用工业参比炭黑（IRB）或等同的国家或国际标准参比炭黑。炭黑应在 125℃±3℃下干燥 1h，置于密闭容器中储存。

⑤ *N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺，供应品为粉末或粒状，按 ISO 11235—1999 测定其最初不溶物含量应小于 0.3%。该材料在室温下储存于密闭容器中，每 6 个月检查一次不溶物含量，若超过 0.75%，则废弃或重结晶。

② 混炼程序 试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作步骤按 GB/T 6038 的规定进行。制备混炼胶可使用小型密炼机和开炼机，但是使用不同的炼胶机试验结果可能会不同。混炼程序按 GB/T 1161 的规定进行。

胶料的环境调节：混炼胶在硫化前调节 2～24h，按 GB/T 2941 的规定在标准温度和湿度下进行调节。

(4) 硫化特性评价

① 用圆盘振荡硫化仪测定 测定的标准试验参数：在规定时间的 ML、M_H，t_{s1}、$t'_{c(50)}$和 $t'_{c(90)}$。

按 GB/T 9869 的规定测定硫化特性，试验条件为：振荡频率 1.7Hz (100r/min)；振幅 1°；量程至少选择 F_{max}为满量程的 75%，某些橡胶可能达不到满量程的 75%；模腔温度 160℃±0.3℃；无预热时间。

② 采用无转子硫化仪 测定的标准试验参数：在规定时间的 F_L、F_H，t_{s1}、$t'_{c(50)}$和 $t'_{c(90)}$。

按 GB/T 16584 的规定测定硫化特性，试验条件为：振荡频率 1.7Hz (100r/min)；振幅 0.5°；量程至少选择满量程的 75%，某些橡胶可能达不到满量程的 75%；模腔温度 160℃±0.3℃；无预热时间。

(5) 硫化胶拉伸应力-应变性能的评价 试片硫化条件为 150℃，硫化时间从 20min、30min、40min、50min、60min 中选择 3 点。也可选择 145℃，硫化时间分别为 25min、35min、50min 和 75min 中选择 3 点，其结果与 150℃硫化结果不同。试验过程所选择的三种硫化时间应包括胶料的欠硫、正硫和过硫。

硫化试片应调节 16～96h。按 GB/T 2941 规定的标准温度和湿度进行调节。

按 GB/T 528 规定测定硫化橡胶拉伸应力-应变性能。

1.3.5.2 丁腈橡胶中结合丙烯腈含量的测定

(1) 方法原理 试样经无水乙醇抽提并干燥后，在催化剂存在下，用硫酸加热消解，使丙烯腈中的氮转化成硫酸铵，加碱使溶液呈碱性后蒸馏，蒸出的氨用硼酸溶液吸收，然后，用硫酸标准滴定溶液滴定。

(2) 范围 适用于凯氏定氮法测定丁腈橡胶中结合丙烯腈的含量。适用于乳液聚合法生产的丁腈橡胶，其结合丙烯腈含量在16%～45%（质量分数)。

(3) 试剂 使用分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

注意：在配制混合催化剂时，所用硒粉有毒，需要在良好的通风条件下进行，避免吸入其粉尘或蒸气，防止皮肤与其直接接触。

(4) 仪器 抽提器；带磨口的锥形瓶，容积为200～250mL，附球形或蛇形水冷凝器；其他玻璃仪器。

(5) 试样制备 先对试样进行干燥和均化，将干燥后的试样剪成宽约5mm，长约30mm的细条。

称取已剪成细条的试样约4g，精确至0.01g。在锥形瓶底部放上一张圆形滤纸，并加入100mL无水乙醇，将称好的试样逐条放入锥形瓶内，装好回流冷凝器在溶液微沸下，抽提60min，弃去抽提液，重新加入100mL无水乙醇，再抽提60min。取出试样，在温度为100℃±5℃、余压不大于13.3kPa的真空烘箱中干燥2h，取出试样放入干燥器中冷却至室温。将试样剪成碎粒，放入干燥器中备用。

(6) 分析步骤

① 称取约1g上述试样，精确至0.0001g，置于洁净的凯氏烧瓶底部，不要使胶粒黏附在瓶颈上。加入6.5g混合催化剂和30mL硫酸（ρ=1.84g/L)，轻轻旋转凯氏烧瓶，使胶粒、催化剂与硫酸充分混合。将凯氏烧瓶倾斜地放置在通风橱内的加热器上加热，使溶液保持微沸，直至溶液变成清澈透明的绿色后，再继续煮沸60min，使试样完全消解。

② 待烧瓶内溶液冷却至室温后，加入250mL水冲洗瓶颈并稀释溶液，摇匀，然后加入0.5g锌粒，立即将凯氏烧瓶与液滴捕获器、分液漏斗和冷凝器连接好（装置见图1-11)，通入冷却水。在吸收瓶中加入100mL硼酸溶液和2滴混合指示剂，将冷凝器导管末端浸没在硼酸溶液内。经分液漏斗向凯氏烧瓶中加入100mL氢氧化钠溶液，用少量水洗涤分液漏斗，洗涤液也加

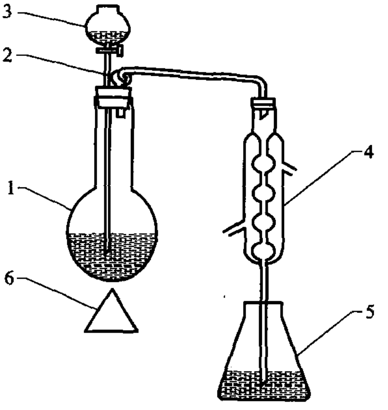


图1-11 凯氏定氮装置

1—凯氏烧瓶；2—液滴捕获器；3—分液漏斗；4—冷凝器；5—吸收瓶；6—加热器

入凯氏烧瓶中。关闭分液漏斗，再往分液漏斗中加入少许水。然后加热蒸馏，在稳定的蒸馏速度下，蒸馏至收集约 200mL 馏出液为止，降低吸收瓶，用水洗涤导管末端，洗涤液并入吸收瓶中。

③ 用硫酸标准滴定溶液（0.1mol/L）滴定吸收液至刚出现紫色为终点。

④ 按上述测定方法进行空白试验。

(7) 分析结果的表述 以质量分数表示的结合丙烯腈含量 x，按式(1-57)计算，所得结果精确到两位小数。

$$x(\%)=\frac{(V_1-V_2)c\times 0.106}{m}\times 100 \tag{1-57}$$

式中，V_1为试样所消耗硫酸标准滴定溶液的体积，mL；V_2为空白试验所消耗硫酸标准滴定溶液的体积，mL；c 为硫酸标准滴定溶液的浓度，mol/L；m 为经过抽提、干燥后的试样的质量，g；0.106 为与 1.00mL 硫酸标准滴定溶液 [$c(H_2SO_4)=1.000$mol/L] 相当的以克表示的丙烯腈的质量。

(8) 允许差 平行测定的两个结果之差不大于 0.50%。

1.3.6 聚异戊二烯橡胶分析

聚异戊二烯橡胶中异戊二烯含量的测定见 2.4.9.1 节，这里不再赘述。

1.3.6.1 凝胶含量测定

(1) 试验步骤 准确称取 0.1g 试样，剪成宽约 1mm 的细条，置于 60mL 的三角瓶中，加入 20mL 甲苯及少量防老剂 264，放在避光处溶解 2 天，不时摇动以助溶解。将溶液用已恒重的砂芯漏斗过滤，以少量甲苯洗涤三次。洗液合并于滤液中用移液管吸取 5mL 滤液于恒重的称量皿中，在通风柜内待甲苯挥发后，放入 105℃烘箱中烘至恒重，称量。

(2) 结果的计算与表示 凝胶含量按式(1-58) 计算：

$$凝胶含量(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \tag{1-58}$$

式中，G_1为漏斗和凝胶总质量，g；G_2为漏斗质量，g；G 为试样质量，g。

1.3.6.2 顺式-1,4-结构链节含量测定

采用红外光谱法测定，其方法有溶液法和薄膜法两种。

(1) 溶液法

① 仪器和试剂 所用仪器为红外分光光度计和砂芯漏斗，试剂为二硫化碳。

② 测定方法 称取 0.1g 试样置于带塞三角瓶中，用移液管移入 10mL 二硫化碳，置于避光处使之溶解。待溶解完全后，用砂芯漏斗过滤，滤液待用。

③ 用针管将参比池和试样池（氯化钠晶体）注满二硫化碳，置于双光束分光光度计的光路上，测定在 890cm^{-1}（3,4-结构链节）和 1130cm^{-1}（顺式-1,4-结构链节）波数处的背景吸收。取下试样池，吸出二硫化碳，吹干，再注入上述待用滤液，测定 890cm^{-1}和 1130cm^{-1}波数处的吸收。可由透过率-光密度换算表

分别查出两个波数的背景吸收和溶液吸收的光密度。用溶液吸收的光密度减去背景吸收的光密度，再按式(1-59）和式(1-60）计算链节浓度 $c_{顺\text{-}1,4}$ 及 $c_{3,4}$。

$$c_{顺\text{-}1,4}=-8.28d_{890}+704.50d_{1130} \quad (1\text{-}59)$$

$$c_{3,4}=31.66d_{980}-7.43d_{1130} \quad (1\text{-}60)$$

式中，d 为光密度。

另一算法是从 d_{890}/d_{1130} 与 $c_{3,4}$ 的关系（见图 1-12）中查出 $c_{3,4}$ 的含量，然后用 100 减去 $c_{3,4}$ 的含量，即得 $c_{顺\text{-}1,4}$ 的链节含量。

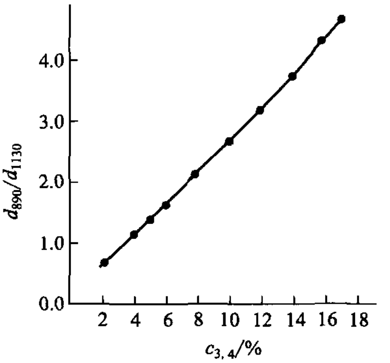


图 1-12　聚异戊二烯橡胶 d_{890}/d_{1130}-$c_{3,4}$ 关系

(2) 薄膜法

① 仪器　所用仪器为红外-分光光度计、油压机等。

② 测定方法　将试样剪成长片，两面垫上玻璃纸，放入铝箔片中，置油压机上，在 120～140℃、9.8MPa 下静压 2～3min。取下后剥去玻璃纸，置于双光束分光光度计的光路上测出背景吸收。利用红外光谱，扣除背景吸收，得出薄膜吸收的光密度 d_{890} 和 d_{1130}，再从图 1-12 上直接查出 $c_{3,4}$ 链节的含量。用 100 减去 $c_{3,4}$ 链节的含量，即得 $c_{顺\text{-}1,4}$ 链节的含量。

1.3.7 丁基橡胶分析

丁基橡胶中聚异丁烯含量的测定方法参见 2.4.9.4 节，这里不再赘述。

1.3.7.1 防老剂含量测定

(1) 丁基橡胶中防老剂 BHT 含量的测定　称取橡胶试样 1.0g，精确至 0.001g，放入 50mL 容量瓶中，加入环己烷 40mL，振摇使试样完全溶解。用环己烷稀释至刻度，将溶液混匀后倒入 10mm 石英槽中，用分光光度计在波长 240～330nm 处测定，记录溶液的吸收谱线，并用同一环己烷做空白试验，读取在波长 284nm±1nm 的吸光度。防老剂 BHT 含量按式(1-61）计算：

$$防老剂\ BHT(\%)=\frac{10\times A_{284}\times 10^{3}}{SG} \quad (1\text{-}61)$$

式中，S 为 BHT 试样的浓度，mg/L；A_{284} 为在基线校正后波长 284nm±1nm 的吸光度；G 为防老剂 BHT 的比消光系数（防老剂 BHT：$G=1.887$）。

(2) 防老剂 BHT 的比消光系数（G）的测定　称取防老剂 BHT 100mg，精确至 1mg，放入 1000mL 容量瓶中，用环己烷使之完全溶解后，再加入环己烷至刻度。

取 3 个 50mL 容量瓶，用移液管分别吸取 1mL、2mL、3mL 上述溶液，分别放入 3 个容量瓶中，用环己烷稀释至刻度，充分混匀。将溶液分别倒入 10mm 石英槽中，用分光光度计在波长 240～330nm 处测定，记录溶液的吸收谱线，同时用环己烷做空白试验。读取在 284nm±1nm 时的吸光度。防老剂 BHT 的比消光系数（G）按式(1-62）计算：

$$G(\%)=\frac{50A_{284}\times 10^{3}}{yz} \qquad (1\text{-}62)$$

式中，y为BHT的浓度，mg/L；z为所用BHT溶液体积，mL；A_{284}为在基线校正后波长284nm±1nm的吸光度。

在基线校正后，波长284nm±1nm时所得的吸光度如图1-13所示。

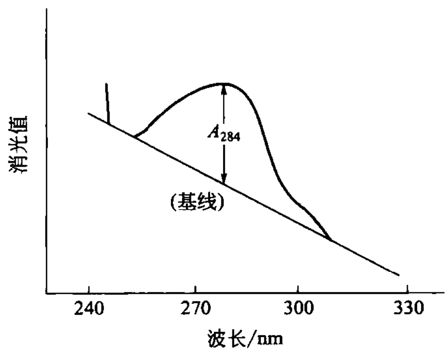


图1-13　波长与消光值的关系

1.3.7.2 氯化丁基橡胶中氯含量测定

氯化丁基橡胶中氯含量测定方法参见2.4.9.2节。

在工厂日常控制检验中，丁基橡胶的氯含量没有多大变化时，用自动终点法。如遇氯含量很低时，可加入已知量的氯化钠标准溶液，在计算结果时减去。如遇氯含量很高时，为了补偿仪器可能出差异，需在这较高的终点电位重测此终点。

氯在氯化丁基橡胶中，假定含量约1.25%，其终点电位将在或接近6.3mV，由于所用仪器不同，此数字会有变动。

10mL 0.002mol/L硝酸银相当于约0.71%的氯，15mL则相当于1.07%的氯。

1.3.8 乙丙橡胶分析

乙丙橡胶是乙烯和丙烯的无规结构共聚物，在乙烯和丙烯共聚时加入少量第三单体（2%～5%）二烯烃（如亚乙基降冰片烯、双环戊二烯、1,4-已二烯、亚甲基降冰片烯等）聚合成为三元乙丙橡胶的共聚体。

乙丙橡胶可分为二元共聚物和三元共聚物两大类。二元乙丙橡胶在分子链上没有双键，成为饱和状态，三元乙丙橡胶虽引进了少量不饱和基团，而且双键是处于侧链上，因此基本性质是相似的，为非结晶型橡胶。

对于乙丙橡胶的不饱和度测定和防老剂264含量测定前面均有所介绍，由于篇幅所限，这里就不再赘述，本节仅介绍丙烯含量的测定。

(1) 丙烯含量测定原理　乙丙橡胶中乙烯、丙烯的化学性质没有显著的差别（丙烯所占的比例对其性质影响很大），不能用一般化学方法来测定。目前最常用的测定方法是红外吸收光谱法。乙丙橡胶中的丙烯在1160cm^{-1}波数处有特征吸收峰，乙烯则在720cm^{-1}波数处有特征吸收峰。由透射比值求出光密度值$E\left(E=\lg\frac{I_0}{I}\right)$。再从试验绘制的光密度比值的对数与丙烯含量工作曲线上查得乙丙橡胶中的丙烯含量。实际的测定分溶液法和薄膜法两种。薄膜法是将橡胶的二硫化碳溶液多次涂在氯化钠晶片上成膜，测定其在1160cm^{-1}和720cm^{-1}的光密

度来求得丙烯含量。下面详细介绍薄膜法测定丙烯含量。

(2) 试样纯化　取无规聚丙烯溶于二硫化碳中，过滤后用丙酮沉淀。取有规聚乙烯与氢氧化钠熔融，共沸数分钟，然后用大量水冲洗至中性，烘干，溶于二硫化碳中（呈乳液状）。过滤后用丙酮沉淀。将上述两种沉淀物在真空烘箱中烘干。

(3) 工作曲线绘制　用纯化过的聚丙烯和聚乙烯配成丙烯含量在 20%～27%（质量分数）范围内不同浓度的试样。取每个试样（约 0.2g）分别溶于 10mL 二硫化碳中，配成不同浓度的标准溶液。然后分别在氯化钠晶片上（多次）涂成膜。待溶剂挥发后，于红外分光光度计上进行测定，求出 $1160cm^{-1}$ 处丙烯轮廓振动和 $720cm^{-1}$ 处乙烯的亚甲基链节振动的光密度值。取两个光密度值之比的对数值为纵坐标，丙烯的含量为横坐标作图，制得工作曲线。

(4) 测定方法　将胶样溶于二硫化碳中，过滤，用丙酮沉淀，于真空烘箱中除去丙酮等溶剂。然后称取 0.2g 试样置于磨口三角瓶中，加 10mL 二硫化碳，待完全溶解后，在氯化钠晶片上涂膜。在红外分光光度计上测定，作图，求出 $1160cm^{-1}$ 处丙烯轮廓振动和 $720cm^{-1}$ 处乙烯的亚甲基链振动的光密度值之比的对数值。然后从工作曲线上查得橡胶中的丙烯含量。

1.4　特种合成橡胶分析方法

1.4.1　硅橡胶分析方法

硅橡胶分子主链结构中有两个取代基，这两个取代基可以相同，也可以不同。改变引入的取代基，即得到不同品种的硅橡胶。不同品种的硅橡胶其分析项目不同。

1.4.1.1　二甲基硅橡胶（包括中、低苯基硅橡胶）

(1) 苯中溶解度试验　硅橡胶在苯中的不溶物为该胶的凝胶。凝胶会影响加工工艺性能和产品质量，导致产品表面发生皱纹及硫化胶的物理机械性能下降。

试验方法：称取 0.20g 试样，精确至 0.001g，放入 250mL 具塞磨口三角瓶中，加入 50mL 苯，在振荡器上振荡 3h（如无振荡器，则放置 22～24h，不时用手摇动），放置 10min 后观察；当生胶完全溶解时，溶液应完全透明（观察时，最好能使溶液微微搅动）。

(2) 酸碱性测定　生胶的酸碱性可影响该胶的降解和硫化速率。

测定方法：称取 3g 试样，精确至 0.0002g，切成 2～3mm 小块，置于盛有 150mL 蒸馏水的回流烧瓶中，加热至沸，并继续回流 30min，冷却后测定该水溶液的酸碱性；用两只干净试管，各放置 5mL 上述水溶液，一只试管中滴入 1～2 滴酚酞，若呈红色，则此水溶液是碱性；若不变色，再在另一个试管中滴入 1～2 滴甲基橙，如呈红色是酸性，如呈黄色则是中性。

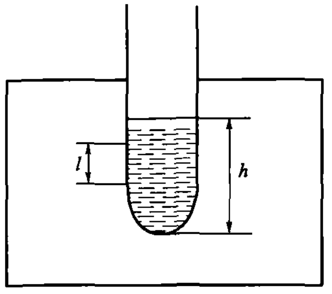


图 1-14 附有恒温装置的落球氏黏度计

h—管内液柱高度；l—标记间距离

1.4.1.2 嵌段甲基室温硫化硅橡胶

该橡胶是羟基封端的聚二甲基硅氧烷与聚甲基三乙氧基硅烷低聚体的嵌段体。

(1) 黏度

① 落球式黏度计法

a. 仪器 落球氏黏度计如图 1-14 所示。玻璃管长度为 250mm，直径（内径）20mm，上下有两个标记，自管口向下量取 50mm 处为第一标记，自第一标记量取 150mm 处为第二标记。钢球直径为 1.59mm±0.01mm。秒表分度为 0.2s。恒温装置一套。

b. 测定方法 将试样倒入玻璃管中，使之高于上刻度线 30mm，垂直固定于支架上，塞上软木塞，在 25℃±0.1℃的恒温水浴中恒温 1h，然后用镊子夹取清洁并在 25℃±0.1℃下恒温的钢球一粒轻放在玻璃管中心胶液表面上，投入管内钢球达到第一标记时开始按动秒表，记下钢球自第一标记到达第二标记时间。这样平行测定不少于 5 次，相差不大于 0.2s，取平均值。

c. 结果的计算与表示 橡胶黏度按式(1-63) 计算：

$$x=\rho\frac{td^2g}{0.18S\rho}\left(\frac{\sigma}{\rho}-1\right)\left(1-2.1\times\frac{d}{D}\right)\times10^{-3} \tag{1-63}$$

式中，x 为橡胶黏度，Pa·s；ρ 为试样在 25℃±0.1℃时的密度，g/cm^3；σ 为钢球密度，g/cm^3；D 为玻璃试管内径，cm；g 为重力加速度，cm/s^2；d 为钢球直径，cm；S 为两标记间距离，cm；t 为钢球自第一标记到第二标记的时间，s。

d. 注意事项

(a) 钢球直径的选择参见表 1-17。

表 1-17 钢球直径选择与黏度的关系

钢球直径/cm	黏度/Pa·s	钢球直径/cm	黏度/Pa·s
0.16	1	0.64	17
0.24	2.5	0.95	38
0.32	4	1.27	68
0.48	10	1.91	150

(b) 试管直径为钢球直径的 10 倍以上。

② 旋转黏度计法

a. 仪器 旋转黏度计 1 台；50℃精密温度计 1 只；150mL 高型烧杯数个。

b. 测定 将旋转黏度计安装在固定支架上，校正水平，开启超级恒温槽；

将试样置于高型烧杯内，放入恒温槽，在 25℃±0.2℃下恒温至试样内气泡基本消失，进行测定。

视试样黏度大小选用适当的转子及转速，安装转子及保护架，调节转速旋钮至选用位置。

调整转子至浸入试液中心，并使液面至转子液位标线上，保持仪器水平。

开启电源，使转子在试液内旋转 1min±2s，将操纵杆压下钳住指针，同时关闭电源使指针停止在视线窗范围内，读出指示数值。维持试样温度不变，进行下次测定。

c. 结果的计算与表示　旋转黏度按式(1-64) 计算：

$$\nu = kx \times 10^{-3} \tag{1-64}$$

式中，ν 为旋转黏度值，Pa·s；k 为系数；x 为指针读数。

d. 注意事项

(a) 试液量以液面与转子的浸液标志一致为最佳，否则会引起误差。

(b) 试液切忌有气泡，静置或在减压条件下排出试液中的气泡。

(c) 以连续测定两次结果的算术平均值为试样的旋转黏度，连续测定两次结果之差不应大于其算术平均值的 3%。

(2) 表面固化时间

① 仪器和试剂

a. 直径为 80～90mm 的玻璃皿。

b. 二丁基二月桂酸锡：锡含量 18.5%～19.0%，色泽≤8 号，水分≤1.4%。

c. 正硅酸乙酯：沸点 166.5℃，相对密度 0.933，折射率 1.3837。

② 试验　称取硅橡胶约 5g，置于直径 80～90mm 的玻璃皿上，加入与样品质量相同的 3%二丁基二月桂酸锡和 6%正硅酸乙酯（均以质量计），在玻璃皿上均匀混合。放置在温度为 25℃±2℃、相对湿度 60%～70%的条件下，用手指按其表面至不沾手为止（或物料不被玻璃棒粘走的时间），所放置的时间即为表面固化时间。

1.4.1.3 甲基乙烯基硅橡胶

甲基乙烯基硅橡胶酸碱性测定同二甲基硅橡胶，这里不再重复。仅介绍乙烯基含量的测定。

(1) 原理　乙烯基含量大小影响橡胶的交联速度。乙烯基含量的测定是基于乙烯基与溴的加成反应，过量的 Br^+ 与 I^- 反应析出游离碘，以硫代硫酸钠滴定，计算乙烯基含量。反应式如下：

$$BrI + KI \longrightarrow KBr + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

(2) 测定方法　称取约 2g 乙烯基硅橡胶试样，精确至 0.0002g，置于 250mL 磨口三角瓶中，加入 50mL 四氯化碳，充分振荡或停放过夜，使试样完全溶解后，用移液管加入 20mL 溴化碘试剂，充分振荡后，在暗处放置 1h，然

后加入 10mL 10%碘化钾溶液，再充分振荡，以 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定，滴至溶液呈黄色时加入 5mL 0.5%淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失即为终点。同时做空白试验。

(3) 计算 乙烯基含量按式(1-65) 计算：

$$乙烯基含量(\%)=\frac{(V_1-V)c_B\times 0.027}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}65)$$

式中，V_1 为空白试验硫代硫酸钠用量，mL；V 为滴定试样硫代硫酸钠用量，mL；c_B 为硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；G 为试样质量，g；0.027 为 1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 1mL 相当于乙烯基的克数。

(4) 注意事项

① 称取试样量不可太多，以免溶解困难。一定要待试样完全溶解后方可进行滴定。

② 滴定过程中要不断摇动，在滴定接近终点时要用力摇动，使游离碘全部移入水层。

③ 试验结果取两平行试验的算术平均值，两平行试验之差不应大于 0.02%。

1.4.1.4 耐燃室温、中温硫化硅橡胶

用旋转黏度计测旋转黏度的方法同甲基室温硫化硅橡胶，不再重复。这里仅介绍耐燃性的测定、乙烯基含量的测定、苯基含量的测定和相对分子质量的测定。

(1) 耐燃性的测定 耐燃的胶料着火点高，着火后燃烧很慢，且离开火源后能够自熄。

将 15mm×120mm×5mm 试条的窄面以 45°（如图 1-15 所示）放在酒精灯火焰上端氧化焰处（酒精灯火焰高度 50mm）灼烧 10s，移去酒精灯，记下自熄时间。再以同样方法灼烧 1min，移去酒精灯，记下自熄时间（以试条无红光为止）。剪去灼烧部分，再按上述方法测试一遍，用两根试条共做四遍，分别算出灼烧 10s、1min、2min 后的自熄时间平均值。

(2) 乙烯基含量的测定 容量法测定乙烯基含量同甲基乙烯基硅橡胶，不再重复，这里仅介绍用碱熔反应色谱法测定乙烯基含量。该方法既适用于测乙烯基含量在 1%以下的样品，又适用于高含量乙烯基样品。相对测定误差在±15%以内。

① 乙烯基标样制备　由甲基乙烯基二氯硅氧烷水解制备甲基乙烯基混环硅氧烷和二甲基混环硅氧烷。标样乙烯基含量（%，摩尔分数）由式(1-66) 计算：

$$乙烯基含量(\%，摩尔分数)=\frac{W_1/86}{W_1/86+W_2/74}\times 100 \qquad (1\text{-}66)$$

式中，W_1 为甲基乙烯基混环体质量，g；W_2 为二甲基混环体质量，g；86 为甲基乙烯基硅氧链节相对分子质量；74 为二甲基硅氧链节的相对分子质量。

② 测定条件　色谱柱高为 2m，内径 4mm，填充 γ-氧化铝（60～80 目），柱

温为室温，检测温度为 60℃。载气为 H_2，流量为 60mL/min，桥电流为 220mA，碱熔温度为 100～150℃，加碱量过量 5 倍。

③ 测定方法　在自制的小玻璃反应器（图 1-16）中准确称取一定量样品，加入两粒固体氢氧化钾，连到色谱仪的六通阀上，加热，反应 5min 后转动六通阀，使反应生成的气体混合物进入色谱柱，得到乙烯色谱图。同时测一标样。

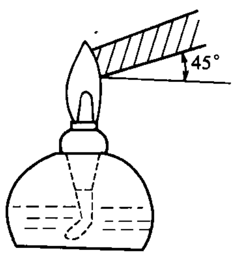


图 1-15　耐燃性测定方法

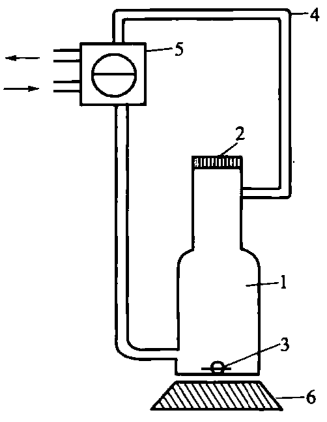


图 1-16　玻璃反应器

1—玻璃反应瓶；2—橡皮塞；3—搅拌子；4—气体进样管；5—气体进样阀（六通阀）；6—电磁搅拌器

④ 计算　根据式(1-67)，按峰面积和乙烯基含量成正比计算乙烯基含量：

$$乙烯基含量(\%，摩尔分数)=\frac{A_x/W_x}{A_s/W_s}P_s \qquad (1\text{-}67)$$

式中，A_x为待测样品产生的乙烯色谱峰面积；A_s为标准样品产生的乙烯色谱峰面积；W_x为待测样品的质量，g；W_s为标准样品的质量，g；P_s为标准样的乙烯基摩尔分数。

(3) 苯基含量的测定　苯基硅橡胶的性能一般因苯基含量不同而异，故测定苯基在聚合物中的含量对科研、生产均有实际意义。

① 紫外分光光度计法

a. 原理　用紫外分光光度计测定苯基含量，基于含有双键的苯环能被紫外光激发，从而引起光的吸收。有机硅化合物中的苯环在紫外光区域有其固定的吸收波长，且无很大位移。根据这一特征可给出该化合物在紫外线区域的吸收曲线，确定测量峰，绘制定量分析的工作曲线，从而测得苯环含量。

b. 工作曲线的绘制

(a) 测量峰的选择　精确称取 D_4''（八苯基环四硅氧烷，熔点＞190℃）0.01g，精确至 0.002g，置于 25mL 容量瓶中，加入 0.25mL 三氯甲烷使其溶解。用异辛烷稀释至刻度，摇匀待用。

另取一个 25mL 容量瓶，加入 0.25mL 三氯甲烷，用异辛烷稀释至刻度，作

空白参比液用。将两液分别置于两个光程长为 1cm 的石英吸收池中，在紫外分光光度计 240～280nm 的波长范围内测其吸收值，绘出吸收曲线。根据吸收曲线得知 D_4''在 240～280nm 波长范围内以 263nm 的吸收峰强度最大，所以选定波长为 263nm 的吸收峰为其测量峰。

(b) 标准溶液的配制和绘制工作曲线　用 D_4''和 D_4（八甲基环四硅氧烷，沸点 175℃）配制出不同苯基含量的标准溶液。标准溶液浓度为 25mL 溶液中含有溶质 10mg±0.2mg，苯环摩尔分数按式(1-68) 计算：

$$\frac{[C_6H_5]}{[C_6H_5]+[CH_3]}(\%)=\frac{G_{D_4}''/198}{G_{D_4}''/198+G_{D_4}/74}\times 100 \tag{1-68}$$

式中，G_{D_4}''为苯基 D_4''的质量，mg；G_{D_4}为甲基 D_4的质量，mg；198 为苯基 D_4''的链节相对分子质量；74 为甲基 D_4的链节相对分子质量。

按式(1-68) 计算，配制不同苯基含量的标准溶液，在波长为 263nm 处测其光密度（E），见表 1-18。以光密度（E）为纵坐标、苯环摩尔分数为横坐标作工作曲线。

表 1-18　不同苯基含量的标准溶液

配制溶液的质量		苯环含量/%（摩尔分数）	光密度（E）	配制溶液的质量		苯环含量/%（摩尔分数）	光密度（E）
苯基 D_4''/mg	甲基 D_4/mg			苯基 D_4''/mg	甲基 D_4/mg		
0.6	9.5	2.31	0.08	5.8	4.2	34	0.78
1	8.8	4.08	0.19	6.9	3.1	42.4	0.93
2.25	7.78	9.76	0.342	6.6	2.45	56.8	1.04
3	7.2	13.48	0.45	8.35	1.65	65.42	1.37
4.3	5.7	21.99	0.605	8.7	1.3	71.44	1.24

c. 测定方法　称取 0.01g 试样，精确至 0.0002g，置于 25mL 容量瓶中，加 10mL 异辛烷，待生胶完全溶解后用异辛烷稀释至刻度，摇匀。倒入光程长为 1cm 的石英吸收池中。用另一吸收池加异辛烷作空白参比池。将仪器波长调至 263nm 处，测其光密度（E）。一般测 2～3 次，记下读数，取其平均值。在工作曲线上找出对应点，即可测得苯环的摩尔分数。

d. 注意事项　苯基含量两种不同表示方法的互变关系如式(1-69)：

$$\frac{[C_6H_5]}{[Si]}(\%)=\frac{[C_6H_5]}{[C_6H_5]+[CH_3]}\times 2 \tag{1-69}$$

② 碱熔反应色谱法

a. 苯基标样的制备　由甲基苯基二氯硅烷水解制得甲基苯基混环硅氧烷和二甲基混环硅氧烷称量配制。标样苯基含量按式(1-70) 计算：

$$苯基含量(\%，摩尔分数)=\frac{W_1/136}{W_1/136+W_2/74}\times 100 \tag{1-70}$$

式中，W_1为甲基苯基混环体的质量，g；W_2为二甲基混合体的质量，g；136 为甲基苯基硅氧烷链节的相对分子质量；74 为二甲基硅氧烷链节的相对分子

质量。

b. 测定条件 固定相为80～100目的GOX-102；柱温105℃，检测温度150℃；桥电流为180mA；碱熔温度130～180℃，氢氧化钾过量为样品的10倍。其他条件同用碱熔反应色谱法测乙烯基含量。

c. 测定方法 准确称取一定量样品于自制玻璃小型反应器中（见图1-16），加两粒固体氢氧化钾，连接到气体进样阀（六通阀）上。加热反应5min后转动六通阀，使反应生成的气体混合物进入色谱柱，得到分离的色谱图，测量苯峰面积，同时做一标样。

d. 结果的计算与表示 苯基含量按式(1-71）计算：

$$苯基含量(\%，摩尔分数)=\frac{A_x/W_x}{A_s/W_s}P_s \tag{1-71}$$

式中，A_x为待测样品产生的苯色谱峰面积；A_s为标样产生的苯色谱峰面积；W_x为待测样品质量，g；W_s为标样的质量，g；P_s为标样苯基的摩尔分数，%。

e. 注意事项 当苯基含量不超过10%、样品为0.01g时，相对误差不超过2%。

(4) 相对分子质量的测定

a. 试剂与仪器 氯苯（CP或AR级）；乌氏黏度计（毛细管孔径为0.5～0.6mm)。

b. 试验方法

(a) 氯苯值的测定 量取25mL氯苯置于乌氏黏度计中，将该黏度计垂直置于25℃±0.2℃的恒温水浴中恒温10～15min，然后封闭小支管C，将液体吸至A球的1/2处，停止吸液，开启支管，使其接通大气，让液体自然流下，记下溶液流经B球上下刻度的时间。平行测试不少于5次，相差不大于0.2s，取平均值为该黏度计测得的氯苯值。一般氯苯值不少于100s。

(b) 溶液黏度 取样0.0400～0.0600g置于25mL容量瓶中，加入氯苯10mL（25℃恒温)，使生胶完全溶解后，用氯苯稀释至刻度，和测氯苯值一样测定溶液流经B球上下刻度之间的时间。

c. 结果的计算与表示

$$\eta_r=\frac{\eta}{\eta_0} \tag{1-72}$$

$$\eta_{sp}=\eta_r-1 \tag{1-73}$$

$$[\eta]=\frac{2(\eta_{sp}-\ln\eta_r)}{c} \tag{1-74}$$

$$[\eta]=KM^{\alpha} \tag{1-75}$$

式中，η为溶液黏度，s；η_0为氯苯值，s；η_r为相对黏度；η_{sp}为增比黏度；$[\eta]$为特性黏度；c为溶液浓度，g/100mL；K为常数，取3.0×10^{-4}；M为相对分子质量；α为特征示性指数（0.62)。

1.4.1.5 对亚苯基硅橡胶

苯中溶解度的测定同二甲基硅橡胶，这里仅介绍乙烯基含量的测定（乙酸汞法）。

测定生胶不饱和度常用溴化碘法，在测定甲基乙烯基硅橡胶时结果比较满意。但用来测定对亚苯基硅橡胶中不饱和度时却不能得到正确的结果，若用乙酸汞法测定对亚苯基硅橡胶的乙烯基含量，则结果很好。

(1) 测定方法 称取 2～4g 生胶试样，精确至 0.001g，剪成小块，在 100mL 容量瓶中用氯仿溶解并稀释至刻度。从上述试样溶液中吸取 25mL 于 250mL 三角瓶中，再加入 0.5g（精确至 0.001g）乙酸汞和 5mL 甲醇，振荡 30min，加入数滴 0.2%的百里酚蓝乙醇溶液指示剂，最后用 0.1mol/L 盐酸溶液（取 10mL 浓盐酸，用 1∶1 甲醇和氯仿稀释至 1L，用乙酸汞准确标定）滴定，溶液由黄变红即为终点。

(2) 结果的计算与表示 乙烯基含量按式(1-76) 计算：

$$\text{乙烯基含量}(\%)=\frac{\dfrac{W_1}{W_2}-\dfrac{1}{2}c_BV}{G\times 0.00546\times 1000}\times 100 \qquad (1\text{-}76)$$

式中，W_1为乙酸汞质量，g；W_2为 1mol/L 盐酸溶液 1mL 相当于乙酸汞的克数（等于 0.3188）；c_B为盐酸溶液的浓度，mol/L；V 为滴定试样时消耗的盐酸溶液量，mL；0.00546 为 1g 生胶中各组分的总物质的量；G 为试样的质量。

(3) 注意事项 滴定后的溶液中含有毒品氯化汞，可用水提取，所得氯化汞水溶液浓缩后，加入过量碘化钾，生成碘化汞沉淀，过滤出沉淀，按毒品存放处理。

1.4.1.6 氟硅橡胶

氟硅橡胶相对分子质量测定用乌氏黏度计法，溶剂为乙酸乙酯（分析纯），经无水硫酸镁干燥并精馏后保存，试验方法同前。不再重复。

(1) 乙烯基含量测定 氟硅橡胶在四氯化碳溶剂中不完全溶解，可用乙酸丁酯、二乙二醇二甲醚或丙酮为溶剂。

① 试剂

a. 20%的三氯乙酸丙酮溶液：20g 三氯乙酸于丙酮中溶解，并稀释至 100mL。

b. 乙酸汞乙酸溶液：30g 乙酸汞溶于乙酸中，配成 1000mL 乙酸溶液。

c. 一氯化碘乙酸溶液：25g 一氯化碘（安瓿瓶封装）溶于 400mL 乙酸中。

② 测定方法 称取试样 4～5g，精确至 0.0001g，置于 500mL 碘量瓶中，加 200mL 丙酮，放在振荡器上缓缓振荡至胶料溶解，用移液管吸取 5mL 一氯化碘溶液，并加入 5mL 三氯乙酸溶液及 20mL 乙酸汞溶液，塞上瓶塞，用碘化钾溶液封瓶口，在暗处停放 1h 左右，随即加 20mL 15%的碘化钾溶液，并剧烈摇动使混合均匀，过量碘用 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定。近终点时加入

5mL 淀粉溶液，盖上瓶塞充分摇动，使溶液呈蓝色，当水相与有机相分层后，再继续滴定，使蓝色全部消褪即为终点。同时做一空白试验。

③ 计算

$$乙烯基含量(\%，质量分数)=\frac{(V_0-V)c_B\times 27}{G\times 1000}\times 100 \qquad (1\text{-}77)$$

式中，V_0为测空白消耗硫代硫酸钠标准溶液量，mL；V 为测样品消耗硫代硫酸钠标准溶液量，mL；c_B为硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；27 为乙烯基相对分子质量；G 为样品质量，g。

(2) 挥发分测定 称取试样 2g，精确至 0.0002g，置于经恒重的 ϕ80mm 表面皿上，在 100℃、666.61Pa（5mmHg）恒温真空烘箱中烘 30min 后取出，放入干燥器，冷却到室温，称重，测定至两次质量误差不超过 0.002g 为止。

挥发分按式(1-78) 计算：

$$x_2(\%)=\frac{W_1-W_2}{W_1-W_0}\times 100 \qquad (1\text{-}78)$$

式中，x_2为挥发分，%；W_0为表面皿质量，g；W_1为橡胶与表面皿总质量，g；W_2为加热后橡胶与表面皿质量，g。

(3) 橡胶在乙酸乙酯中溶解度测定 准确称取 0.2～0.3g 样品，精确至 0.0001g，置于带塞的磨口三角瓶中，加入 50mL 干燥无水乙酸乙酯，放置 24h，观察橡胶是否全溶。

(4) 水抽出物 pH 值（橡胶酸碱度）测定 为防止生胶降解和控制产品的硫化速率，必须使生胶的水抽出物 pH 值保持在一定范围内。

测定方法：称取约 3～5g 试样，精确至 0.001g，置于 200mL 烧杯中，加 100mL 蒸馏水，煮沸 20min 后冷却至室温。取出水层，用酸度计测其 pH 值。空白蒸馏水的 pH 值应为 6.5～7.0。

1.4.1.7 腈硅橡胶

(1) 氰基含量测定 腈硅橡胶的耐油性、耐寒性和良好的物理机械性能与胶中氰烷基含量有关，故橡胶中氰基含量的多少是评定腈硅橡胶的一项重要指标。

① 测定方法 称取约 0.5g 试样，精确至 0.0001g，置于一小块定量滤纸中，将试样包好后放入 500mL 凯氏定氮瓶中，依次加入 10g 硫酸钾、20mL 浓硫酸，瓶口接一长颈玻璃漏斗，置于电炉上加热，边加热边用滴管通过漏斗逐滴加入 30%过氧化氢溶液，直至烧瓶中溶液呈无色。冷却后加入 150mL 蒸馏水、100mL 40%氢氧化钠溶液，进行蒸馏，用 100mL 2%硼酸溶液作吸收液。当馏出液达到 150mL 左右即可停止蒸馏。用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定蒸出液，以甲基红-亚甲基蓝为混合指示剂，溶液由绿色变为淡紫色即为终点。同时做一空白试验。

② 结果的计算与表示

氰基含量按式(1-79) 计算：

$$氰基含量(\%)=\frac{(V-V_0)c_B\times 0.026}{W}\times 100 \tag{1-79}$$

式中，V 为滴定试样消耗盐酸标准液的量，mL；V_0为滴定空白试验消耗盐酸标准溶液的量，mL；c_B为盐酸标准溶液的浓度，mol/L；0.026 为 1mol/L 盐酸标准溶液 1mL 相当于氰基（—CN）的克数；W 为试样质量，g。

③ 注意事项　用滴管加过氧化氢时必须沿壁缓慢逐滴加入，以免引起分解热使溶液暴沸，产生强大气流带走橡胶分解后的生成物，导致测试结果偏低。

(2) 甲基-β-氰乙基含量测定

① 测定方法　同腈硅橡胶中氰基含量的测定。

② 结果的计算　按式(1-80)进行计算：

$$甲基\text{-}\beta\text{-}氰乙基含量(\%)=\frac{(V-V_0)c_B\times 0.014}{W}\times 100 \tag{1-80}$$

式中，0.014 为 1mL 的 1mol/L 盐酸标准溶液相当于甲基-β-氰乙基的克数；各符号表达的意义与前面氰基含量测定的相同。

由含氮的质量分数换算得腈硅橡胶中甲基-β-氰乙基硅氧链节的含量：

$$甲基\text{-}\beta\text{-}氰乙基硅氧链节含量(\%)=\frac{W_x/14}{W_x/14+\dfrac{W-(W_x/14)\times 113}{74}}=\frac{1}{0.1895/X-0.526} \tag{1-81}$$

式中　X——含氮量，%（质量分数）；

113——
```
    CH3
    |
  —Si—O—
    |
    CH2CH2CN
```
链节相对分子质量；

74——
```
    CH3
    |
  —Si—O—
    |
    CH3
```
链节相对分子质量；

W_x——腈硅橡胶中氰基的质量分数，%。

1.4.2 氟橡胶分析

1.4.2.1 含氟烯烃共聚物

(1) 热分解温度的测定　利用热天平测定。以等速升温过程中样品质量开始损失的温度作为样品的热分解温度。取样品约 50mg 置于白金坩埚中，以 8℃/min的速度进行等速升温，用铂铑热电偶测定温度，根据温度-失重曲线得到样品开始分解时对应的温度即为样品的分解温度。

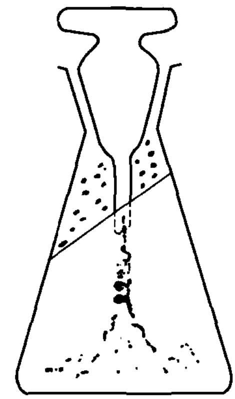
(2) 热失重测定　将一块 20mm×20mm×2mm 的生胶试片放入恒重的瓷坩

埚中称重，精确至1mg，盖上坩埚盖，移入200℃±3℃老化箱内，24h后取出，置于干燥器，冷至室温（约需30min），称重。每组试样不少于3个，测试结果以算术平均值表示，并按式(1-82)计算：

$$\text{热失重}(\%)=\frac{W_0-W}{W_0}\times 100 \tag{1-82}$$

式中，W_0为加热前试片的质量，g；W为加热后试片的质量，g。

(3) 氟含量测定（氧瓶燃烧法） 氟橡胶试样用氧瓶燃烧（图1-17）分解后，氟离子被吸收在水吸收液中，将吸收液的pH值调节至3.0左右，用硝酸钍溶液滴定至全部氟离子生成四氟化钍呈沉淀析出，过量的硝酸钍与茜素红S生成红色络合物，并加入亚甲基蓝使终点由绿色到蓝灰色。


图1-17 氧瓶燃烧法中三角瓶倾斜燃烧试样

① 试剂制备

a. 缓冲溶液：0.1mol/L盐酸204mL和0.2mol/L邻苯二甲酸氢钾250mL，混合后稀释至1000mL，pH值为3.0。

b. 硝酸钍标准溶液：取1.1g硝酸钍［$Th(NO_3)_4\cdot 4H_2O$］溶于少量稀硝酸中，移入容量瓶稀释至1000mL。硝酸钍标准溶液按以下方法标定：分别称取含氟量为1mg、2mg、3mg、4mg、5mg有机微量基准物——含氟29.98%的三氟甲基苯甲酸于充氧三角瓶中燃烧分解，然后将水溶液稀释至100mL，分别取20mL，加5滴0.1%茜素红S溶液和4滴0.1%亚甲基蓝乙醇溶液进行滴定。滴定结果以含氟量（mg）对滴定消耗硝酸钍量（mL）作图，应呈一直线。

② 测定方法 称取10～15mg试样，用无灰滤纸包好（如图1-18所示的包法）。滴加2滴乙二醇使纸包润湿，以10mL水作吸收剂，充氧1min后，点燃滤纸尾端进行燃烧。燃烧后充分振摇烧瓶，使分解物吸收完全。用水冲洗瓶塞、瓶壁和铂丝。将吸收液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度。从上述100mL容量瓶中吸取20mL溶液于滴定瓶中，加5mL缓冲液，5滴0.1%茜素红S溶液和4滴0.5%亚甲基蓝乙醇溶液，用硝酸钍标准溶液滴定至溶液由绿色变为蓝灰色时为终点。

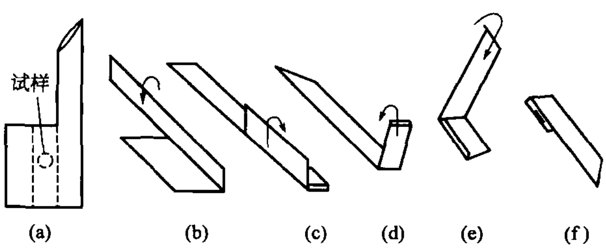


图1-18 包样方法

③ 结果的计算与表示　由所消耗的硝酸钍毫升数从标定作图中找到对应的含氟量（mg）A，按式(1-83) 计算试样含氟量：

$$\text{氟含量}(\%)=\frac{A\times 5\times 100}{\text{试样质量}} \tag{1-83}$$

(4) 氟橡胶-26 酯端基含量测定　氟橡胶-26 中非离子化的 $-CH(COOC_2H_5)_2$ 基团（以下简称酯基）含量低，而氟橡胶又具有特殊的化学稳定性，所以一般不能用化学分析方法测定氟橡胶中的酯基含量，使用红外光谱法是较适宜的。

① 仪器　红外分光光度计。

② 样品的预处理　为消除聚合物试样中残留游离丙二酸二乙酯的影响，把试样放入索氏抽提器内用乙醇抽提，然后在真空烘箱 93.3～98.7kPa（700～740mmHg）、80℃下干燥 8h 以上。

③ 样品制备

a. 溶液成膜法　以丙酮和四氢呋喃溶解后在玻璃板上浇注成约 10～20μm 厚的膜片。

b. 热压成膜法　将经塑炼过的样品置于两铝箔间，放在模具中，在平板热压机中热压（温度为 150℃左右），得 100～300μm 厚的薄膜。

④ 定量吸收峰的选择　根据酯和羧酸的特征吸收频率范围以及实验所得的不同酯基含量的氟橡胶-26 红外光谱变化的差异，确定 $1735cm^{-1}$ 为酯羰基（$>C=O$）的伸缩振动吸收频率。当橡胶相对分子质量为 20 万时，羧酸基中 $>C=O$ 的伸缩振动吸收频率将移至 $1705\sim1710cm^{-1}$，故选用 $1735cm^{-1}$ 和 $1700cm^{-1}$ 为酯、酸端基的分析波数。

⑤ 绘制工作曲线　以丙二酸二乙酯-苯甲酸为模拟化合物，配制成各种已知浓度的氯仿溶液，用相同厚度（不同厚度亦可）溴化钾密封池测绘红外光谱。根据比耳定律：

$$A_{\text{酯}}=a_{\text{酯}}b_{\text{酯}}c_{\text{酯}} \tag{1-84}$$

$$A_{\text{酸}}=a_{\text{酸}}b_{\text{酸}}c_{\text{酸}} \tag{1-85}$$

$$R=\frac{A_{\text{酯}}}{A_{\text{酸}}}=\frac{a_{\text{酯}}b_{\text{酯}}c_{\text{酯}}}{a_{\text{酸}}b_{\text{酸}}c_{\text{酸}}}=K\frac{c_{\text{酯}}}{c_{\text{酸}}} \tag{1-86}$$

式中，A 为吸光度；a 为吸收系数；b 为样品池厚度；c 为试样浓度（质量分数或物质的量浓度）；K 为酯基与羧基在各自分析波数处的吸收系数比。

以 $R\left(\frac{A_{\text{酯}}}{A_{\text{酸}}}\right)$ 为纵坐标，酯的质量分数或酯的摩尔分数为横坐标作图，即得工作曲线，曲线的斜率即为 K 值。

⑥ 定量测定　按上述条件及绘制工作曲线的方法测得不同相对分子质量氟

橡胶中酯端基的含量。

⑦ 结果的计算与表示 根据分析要求，为简便起见，以氟橡胶-26 中的 $c_{酯}+c_{酸}=1$ 代入式(1-86)，则：

$$c_{酯}=\frac{R}{K+R} \tag{1-87}$$

$$c_{酸}=\frac{K}{K+R} \tag{1-88}$$

可分别求得酯基和羧基的含量。而更方便迅速的方法是直接从工作曲线上读得酯的含量。

⑧ 注意事项

a. 此法相对偏差应小于±2.4%。

b. 由实验可知，溶液法制样对光谱吸收常会产生溶剂吸收干扰，故应采用热压法制样。

1.4.2.2 羟基亚硝基氟橡胶

(1) γ-亚硝基氟丁酸含量测定 羟基亚硝基氟橡胶的特性黏度较大，混炼时较困难，羧基含量较高，混炼易粘辊，不易薄通，会影响制品的物理性能，故要控制生胶中的 γ-亚硝基氟丁酸的含量。

a. 测定方法 试样先用乙醚回流抽提（每隔 2～3h 换新的乙醚），直至抽提后的乙醚与原乙醚的 pH 值一样为止。将抽提过的试样放入 50℃真空烘箱中烘 2h，然后称取试样 0.3g，精确至 0.0001g，置于 250mL 碘量瓶中，加 50mL 三氟三氯乙烷（简称氟里昂 113，应蒸馏提纯，收集 47～49℃的馏分）与异丙醇混合溶剂（95+5，体积比），塞紧塞子，在 40℃水浴中温热，待试样完全溶解后，以甲酚红（1%的甲醇溶液）为指示剂，用 0.01mol/L 氢氧化钾-异丙醇溶液滴定到黄色褪去、蓝紫色不立即消失为终点。同时以 1%酚酞酒精溶液为指示剂，用基准邻苯二甲酸氢钾标定氢氧化钾的浓度，并做一空白试验。

b. 含量计算 按式(1-89) 计算 γ-亚硝基氟丁酸含量：

$$\gamma\text{-亚硝基氟丁酸含量}(\%)=\frac{(V_1-V)c_B\times 0.225}{G}\times 100 \tag{1-89}$$

式中，V_1 为滴定试样氢氧化钾标准溶液用量，mL；V 为空白试验氢氧化钾标准溶液用量，mL；G 为试样质量，g；c_B 为氢氧化钾溶液的浓度，mol/L；0.225 为 1mol/L 氢氧化钾标准溶液 1mL 相当于 γ-亚硝基氟丁酸的克数。

c. 注意事项 本测定必须要使试样溶解完全，否则会使结果偏低；一般用三氟三氯乙烷回流 6h 后即可使试样溶解完全；如试样内含有凝胶，则不能按此法进行测定。

(2) 热分解温度测定（热天平法） 本测定可在感量为 0.1mg 的自动记录热天平上进行。

测定方法：称取约 20mg 经后处理的生胶试样，用热天平法测热分解温度。

升温速度为5℃/min，介质为空气。根据温度对试样失重作图，求出试样的分解温度。羧基亚硝基氟橡胶的热分解温度≥270℃。

1.4.3 聚氨酯橡胶分析

1.4.3.1 预聚体（多元醇与异氰酸酯反应物）的分析

(1) 预聚体中异氰酸酯测定

① 原理　将一定浓度的二正丁胺加到预聚体中，—NCO基团很快和二正丁胺反应，过剩的二正丁胺用盐酸标准溶液滴定。反应式如下：

$$OCNRNCO—R'—OCNRNCO+2(C_4H_9)_2NH \longrightarrow (C_4H_9)_2NCONHRNCO—R'—OCNRNHCON(C_4H_9)_2$$

② 溶液配制

a. 甲苯-二正丁胺溶液　将新蒸馏的二正丁胺260mL溶解于1000mL分析纯甲苯中，储于棕色瓶中。

b. 溴甲酚绿指示剂　将0.1g溴甲酚绿和1.5mL 0.1mol/L的NaOH溶液一并溶于100mL异丙醇中。

③ 测定方法　若—NCO含量为5%，则应取3g±0.5g试样于250mL锥形瓶中，精确移取10mL已配制好的甲苯-二正丁胺溶液，于水浴上温热，摇动溶解后，静置20～30min，边摇动边加入70mL异丙醇或乙醇，数滴溴甲酚氯指示剂，用0.5mol/L盐酸标准溶液滴至由蓝色变为黄色，15s内不消失为终点。同时做一空白试验。

④ 结果的计算与表示

$$—NCO含量(\%)=\frac{(V_1-V_2)c_B\times 0.04202}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}90)$$

式中，V_1为滴定空白试样消耗盐酸标准溶液量，mL；V_2为滴定样品消耗盐酸标准溶液量，mL；c_B为盐酸标准溶液的浓度，mol/L；0.04202为1mol/L盐酸标准溶液1mL相当于异氰酸酯基的克数。

⑤ 注意事项

a. 使用二正丁胺法测定预聚体中异氰酸酯含量时，样品溶于不超过70℃的三氯化苯中，滴定前在溶液中加入一些甲醇，有利于组分溶解和观察终点。

b. 六氢吡啶能代替二正丁胺来分析预聚体中异氰酸酯含量，滴定前加100mL左右乙醇。

(2) 气相色谱法测定预聚体中游离异氰酸酯（TDI）　预聚体中游离异氰酸酯在分解温度下，在气相色谱仪的汽化室里汽化，然后在涂有SE-30（聚甲基硅氧烷）的柱里分离，绘出色谱图进行测定。

加一定量甲苯二异氰酸酯到已称有约4.5g预聚体的小瓶中，这是符合条件的标准样；另一个标准样不加甲苯二异氰酸酯。每个标准样中加0.5g三氯化苯作为内标物，再加10mL无水乙酸乙酯。分析样品时用10mL无水乙酸乙酯

稀释。

色谱条件：火焰离子型检测器，氮气通过柱子的流速为 27.5mL/min，色谱柱为长 30.5m、直径 0.32cm 的钢管，内涂有 2.5%硅橡胶的 SE-30 溶液，柱温为 125℃；汽化室温度 160℃，燃烧混合气体中氢 20.5mL/min、空气 270mL/min。

在测定时注入 1μL 标准样和分析样于色谱仪中。由每个色谱图中测量三氯化苯的峰高和甲苯二异氰酸酯的面积。在两个标准样中，所要计算的甲苯二异氰酸酯的峰面积为：已知量的甲苯二异氰酸酯的峰面积减去没有加甲苯二异氰酸酯的峰面积。

甲苯二异氰酸酯的峰面积对三氯化苯的峰高比由式(1-91) 得到：

$$\frac{\text{TDI 峰面积}}{\text{三氯化苯峰高}}=\frac{\text{TDI 峰面积}\times\text{TDI 峰的衰减}\times\text{三氯化苯量(g)}\times 9}{\text{三氯化苯峰高}\times\text{三氯化苯衰减}\times[\text{TDI 含量(g)}+\text{TDI 加入量(g)}]} \tag{1-91}$$

从色谱图（图 1-19）和计算公式中测得 TDI 的含量。

1.4.3.2 聚氨酯弹性体的分析

对聚氨酯弹性体的分析，对研究结构和性能的关系和鉴定未知物都是很重要的。

(1) 聚氨酯弹性体中游离异氰酸酯的测定

① 光度法 将样品溶解于二甲基甲酰胺溶剂中，在减压下将溶剂和异氰酸酯一起蒸出，再加入亚硝酸钠-溶纤剂形成有色络合物，然后测定溶液的吸光度。此方法测定 TDI 的误差为 0.2%。

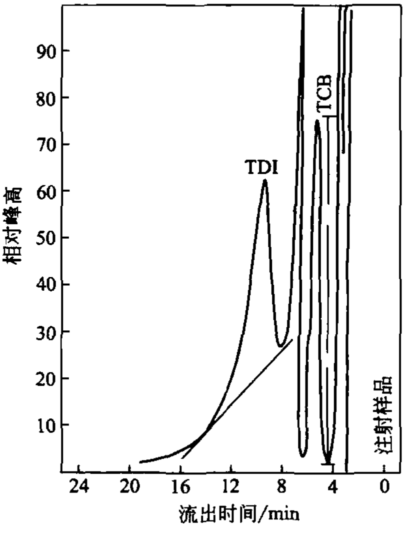


图 1-19 预聚物中游离 TDI 色谱分析图谱

② 二正丁胺法

a. 二正丁胺-二氧六环溶液配制 将 145g 经严格脱水新蒸馏的二正丁胺溶于 1000mL 无水二氧六环中，摇匀封口备用。

b. 测定方法 称取剪碎的胶样 1g 左右，精确至 0.0001g，置于干燥的 150～200mL 锥形瓶中，准确移入 10mL 二正丁胺和二氧六环混合液以及 10mL 脱水四氢呋喃，装上冷凝管，在 100℃左右的油浴中恒温溶解。待胶料完全溶解后，取出迅速冷却，以冲洗方式从冷凝管上端加入 20mL 未经脱水的四氢呋喃，静置 20min，待冲洗液流下去后，加入 5 滴溴甲酚绿指示剂，以 1mol/L 盐酸标准溶液滴定至由蓝转变成黄色为终点。同时做一空白试验。

异氰酸根的含量 χ 按式(1-92) 计算：

$$\chi(\%)=\frac{(V_0-V)c_B\times 42/1000}{G}\times 100 \tag{1-92}$$

式中，V_0 为空白试验消耗盐酸标准溶液体积，mL；V 为测定试样消耗盐酸标准溶液体积，mL；c_B 为盐酸标准溶液的浓度，mol/L；G 为试样质量，g。

c. 注意事项　异氰酸根含量大时，取样量需减少。应保证二正丁胺加入量为理论加入量 200%以上。

(2) 凝胶含量测定　称取剪碎的胶样 0.5g，精确至 0.001g，用事先经乙酸乙酯抽提后恒重的 60mm×60mm 的 60 目铜网包好，放入索氏抽提器中，加乙酸乙酯溶剂并抽提 10h 左右取出，在 40℃±2℃烘箱中烘干称重。再移入抽提器中抽提，烘干，称重，直至恒重。

凝胶含量按式(1-93) 计算：

$$\chi(\%)=\frac{W_2-W_1}{W}\times 100 \tag{1-93}$$

式中，χ 为凝胶含量，%；W 为样品质量，g；W_1 为铜网总质量，g；W_2 为抽提后剩余物与铜网总质量；g。

(3) 酸值测定

① 聚醚型聚氨酯橡胶　称取试样 1～2g，精确至 0.0001g，加 50～100mL 苯与乙醇（1+1，体积比）混合液（也可加苯∶异丙醇∶甲醇为 1∶1∶1 混合液），摇动至全部溶解（必要时可微热），加 5～10 滴酚酞指示剂，用 0.1mol/L 氢氧化钾-乙醇标准溶液在 30℃以下滴定至微红色，至少保持 15s 不褪色为终点。同时做空白试验。

酸值按式(1-94) 计算：

$$酸值(mg\ 氢氧化钾/g)=\frac{(V_1-V)c_B\times 56.1}{G} \tag{1-94}$$

式中，V_1 为滴定试样氢氧化钾标准溶液用量，mL；V 为空白试验氢氧化钾标准溶液用量，mL；c_B 为氢氧化钾标准溶液的浓度，mol/L；G 为试样质量，g；56.1 为氢氧化钾相对分子质量。

② 聚酯型聚氨酯橡胶　称取约 3g 试样，精确至 0.0001g，置于 10～20mL 吡啶中，以 0.2mol/L 的氢氧化钾溶液滴定，以酚酞作指示剂，滴定至微红色。同时做空白试验。

酸值计算同聚醚型聚氨酯橡胶。

(4) 羟值测定

① 聚醚型聚氨酯橡胶　邻苯二甲酸酐吡啶溶液能与试样中的羟基进行酰化反应，过量的邻苯二甲酸酐可用氢氧化钾标准溶液滴定。本法只适用于聚醚型聚氨酯橡胶。

a. 溶液配制　称取 70g 邻苯二甲酸酐于 500mL 吡啶中摇匀，直至全部溶解，密闭好静置过夜，如果溶液变色，应弃去重新配制。

b. 测定方法　称取 2～3g 试样，精确至 0.0001g，置于 250mL 三角瓶中，用移液管加入 25mL 苯酐-吡啶溶液，摇匀，装上冷凝管在 115℃±2℃加热酰化

1h，冷却至室温。自冷凝管上部加入 50mL 吡啶，然后加入酚酞指示剂 5～10 滴，以 0.5mol/L 氢氧化钾标准溶液滴定至微红色为终点。同时做一空白试验。

c. 结果的计算与表示　羟值按式(1-95) 计算：

$$羟值(mg\ 氢氧化钾/g)=\frac{(V_1-V)c_B\times 56.1}{G} \tag{1-95}$$

式中，V_1 为滴定试样氢氧化钾标准溶液用量，mL；V 为空白试验氢氧化钾标准溶液用量，mL；c_B 为氢氧化钾标准溶液的浓度，mol/L；G 为试样质量，g；56.1 为氢氧化钾相对分子分量。

d. 注意事项　聚醚型聚氨酯的取样量与羟值大小有关，可参考表 1-19 的数据来称取样品。

表 1-19　聚醚型聚氨酯的取样量与羟值大小关系

羟值/(mg 氢氧化钾/g)	取样品量/g	羟值/(mg 氢氧化钾/g)	取样品量/g
890	1.1	165	2.7
210	2.1	45	7.0

② 聚酯型聚氨酯橡胶　取一定量（过量）的乙酸酐在乙酸乙酯和高氯酸的存在下与试样反应完全，用水分解剩余的酸酐，以标准氢氧化钾溶液滴定，生成乙酸。同时做一空白试验。本法只适用于聚酯型聚氨酯橡胶。

a. 1mol/L 酰化剂配制　取 300mL 乙酸乙酯于 500mL 棕色试剂瓶中，加入 4g（2.35mL）72%高氯酸和 8mL（精确至 0.01mL）乙酸酐，在室温下至少静置 30min，冷却到 5℃，加入 42mL 经冷却到 5℃的乙酸酐并在 5℃保持 1h，然后使其回升到室温，溶液可能会稍呈黄色，在室温保存时至少在 2 周内仍可使用（但放置时间过长，颜色增深呈橙色时会影响观察终点）。

b. 测定方法　称取约 3g 试样，精确至 0.0001g，置于 250mL 三角瓶中，精确加入 5mL 1mol/L 酰化剂，摇动使试样溶解均匀进行酰化，在室温下至少静置 15min，使酰化完全，加入 2mL 蒸馏水振荡，然后加入 10mL 的 3∶1 吡啶-水溶液，静置 15min，加入 10 滴酚酞指示剂，用 0.3mol/L 的氢氧化钾标准溶液滴定到微红色为终点。同时做一空白试验。

c. 计算　羟值计算同聚醚型聚氨酯橡胶。

1.4.4 聚硫橡胶分析

1.4.4.1 半固态聚硫橡胶分析

此分析方法用于二氯乙基缩甲醛与多硫化钠反应而制得的产品。

(1) 游离硫含量测定（极谱法）

① 原理　游离硫在弱酸性介质中，在滴汞阳极上还原成负硫离子：

$$S^0+2e\xrightarrow{[H^+]}S^{2-}$$

生成的负硫离子能和正氢离子结合生成硫化氢，也能和汞反应生成硫化汞。

测定时 pH 值 5.5，半波电位 $E_{1/2}=0.52$。

② 仪器　笔录式极谱仪，玻璃电解池，恒温器一套。

③ 溶液配制

a. 0.02mol/L 硫标准溶液：称 160.0mg 硫黄溶于 50mL 吡啶中，稀释至 500mL（绘制含量-波高标准曲线用）。

b. 8.0mg/mL 硫溶液：精确称取 0.4000g 硫黄，溶于少量吡啶中，并稀释至 50mL，摇匀备用。

c. 0.16g/mL 的样品溶液：称取 8g 样品溶于少量吡啶中，稀释至 50mL，充分摇匀，成溶液（Ⅰ）。

d. 硫-样品混合溶液（绘制标准曲线用）：在 4 个 50mL 容量瓶中分别加入 1.0mL、2.0mL、3.0mL、4.0mL 浓度为 8.0mg/mL 的硫溶液，再分别加入 8g 样品的吡啶溶液，用吡啶稀释至 50mL，充分摇匀，成溶液（Ⅱ）。

e. 底液：吡啶∶甲醇∶苯∶盐酸＝1∶1∶2∶0.22（体积比）的混合溶液。

④ 测定方法　先将样品溶液（Ⅰ）和各个硫-样品混合溶液（Ⅱ）组成待测溶液。将电解池用 1∶1 硝酸溶液清洗，再用水洗吹干。加入底液 14mL 和 1mL 待测溶液，混合均匀，通氮气除氧（氮气需要经过高锰酸钾→焦性没食子酸→0.5mol/L 硫酸→水→苯→底液→硅胶或者通过焦性没食子酸→分子筛洗涤、干燥）。用流量计控制一定流速，通氮 20min，极谱仪灵敏度为 40μA，汞滴速度为 2.5～2.7s/滴进行测定，再通氮气 5min 进行测定。第二次得到的波形较前一次好。

⑤ 计算　将标准硫溶液用吡啶适当稀释得 5～6 个已知含量标准硫溶液进行测定。作含量-波高标准曲线。用样品溶液和硫的混合溶液作波高-已知硫含量曲线，由此曲线的截距波高通过标准曲线求得样品中游离硫含量。

⑥ 注意事项

a. 底液中氧必须除尽。

b. 盐桥使用须特别仔细，因琼脂能溶于底液中，故需定时更换。用完后先在吡啶中浸泡，再放入饱和氯化钾溶液中，每做一次测定后，盐桥都须浸在吡啶中，做下一次测定时，取出擦干方可进行测定。

c. 配制的样品吡啶溶液不能放置太久，否则被空气氧化生成干扰硫测定的物质。

d. 须保持底液和毛细管工作规程不变。

(2) 聚硫橡胶平均分子量测定　聚硫橡胶分子末端为硫醇基（—SH），能与碘发生化学反应，过剩碘用硫代硫酸钠滴定。反应式如下：

$$HS{-}R{-}SH + I_2 \longrightarrow S{-}R{-}S + 2HI$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

① 测定方法　称取约 1g 试样，精确至 0.0001g，置于 250mL 碘量瓶中，加入 25mL 三氯甲烷，摇匀溶解。加入冰醋酸与水（1＋2，体积比）配成的溶液

5mL，在用力摇动下逐滴滴入 $c(1/2I_2)=0.1$mol/L 标准碘溶液。当溶液从乳白色转为红色后迅速加入 20mL 过量的标准碘溶液，摇匀后盖上磨口瓶塞，用水封住瓶口，置于暗处约 10min。以 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴至黄色后，加入 2mL 0.5%淀粉指示剂，再继续滴至蓝色消失，并在 30s 内不再显蓝色为止。

② 计算　平均分子量（M）按式(1-96) 计算：

$$M=\frac{Z}{N_e}=\frac{2000G}{c_{B_1}V_1-2c_{B_2}V_2} \tag{1-96}$$

式中，Z 为每个分子链上的巯醇基数（$Z=2$）；N_e 为 1g 试样所含巯醇端基的物质的量；c_{B_1} 为碘标准溶液的浓度，mol/L；c_{B_2} 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；V_1 为加入碘标准溶液的量，mL；V_2 为滴定试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的量，mL；G 为试样质量，g。

(3) pH 值测定　称取约 30g 均匀试样，精确至 0.2g，置于已知重量的 250mL 三角瓶中，加入 30mL 蒸馏水（pH 值在 6.5～7.0 范围内)，塞上胶塞。胶塞中间插一根直径约 7mm、长 440mm 并在距下端 70mm 处有一小孔的玻璃管，将开有小孔的一端插入液面，可以用作搅拌和冷凝水蒸气。然后，将此三角瓶放在 80℃±2℃的水浴上加热 30min，每隔 5min 搅拌一次，取出三角瓶，将提取液用定性滤纸过滤，冷却至室温，用酸度计测其 pH 值。

(4) 水分测定（丁斯达尔水分测定法）　丁斯达尔水分测定器装置如图 1-2 所示。

① 测定方法　用粗天平称取 50g 试样，准确到 1g，置于烧瓶中，加入甲苯 150mL，摇匀溶解，装好仪器，用砂浴加热。以每分钟 2～3 滴的速率回流 40min 后，用少量甲苯冲洗冷凝器一次，然后再回流 20min。将烧瓶从砂浴中取出，冷至室温。读取接受器内水分体积，如接受器中溶剂呈浑浊时，放入热水中 20～30min，待其澄清，然后读数，同时做空白试验。

② 计算　水分按式(1-97) 计算。当水分小于 0.1%时，平行误差为 0.04%。

$$水分(\%)=\frac{(V_1-V)D_t\times100}{G} \tag{1-97}$$

式中，V_1 为测试样时水分接受器中水的体积，mL；V 为空白试验时水分接受器中水的体积，mL；D_t 为室温 t 时水的密度，g/cm^3；G 为试样质量，g。

③ 注意事项

a. 蒸馏水分时，必须严格控制回流速率。

b. 蒸馏后，应完全冷至室温后方可读数。

(5) 机械杂质测定　试样溶解在甲苯（或苯）中，利用离心分离法，测出机械杂质含量。

① 测定方法　称取约 2g 均匀试样，精确至 0.0001g，放入已知质量的离心试管（直径 18mm、长 110mm）中，加入苯 20mL，用玻璃棒搅拌，使其溶解为约 10%的溶液，在离心机（3200r/min）上离心约 10min，而后用滴管将离心管

中上层清液移出，用苯洗涤离心管并按上法再离心两次。将试管放入 110℃烘箱内烘 1.5h 后取出，在干燥器中冷却 30min 后称量。

② 计算　机械杂质按式(1-98) 计算：

$$机械杂质(\%)=\frac{A-B}{G}\times 100 \tag{1-98}$$

式中，A 为杂质与离心试管总质量，g；B 为离心试管质量，g；G 为试样质量，g。

(6) 密度测定

① 测定方法　将蒸馏水冷至 17℃，注满于干燥的已知质量的比重瓶中，并在 20℃±1℃的恒温水槽中保温 30min，取出用滤纸擦干，并迅速称量其质量 (A)，两次称量差不应超过 0.0005g。

将试样在 40～60℃下预热，使其易于流动，并成丝状注入已知质量的比重瓶中。用粗天平称取试样 3g 左右，冷至室温，再准确称量至 0.0001g（如试样中有气泡，可放入真空干燥器中减压除去气泡)。然后加蒸馏水注满比重瓶，放入 20℃±1℃恒温水槽中，保温 30min，取出用滤纸擦干，迅速称重（B)，两次称量差不应超过 0.0002g。

② 计算　密度按式(1-99) 计算：

$$D_{20}^{20}=\frac{G}{G+A-B}\times d \tag{1-99}$$

式中，D_{20}^{20} 为试样密度，g/cm^3；G 为试样质量，g；A 为比重瓶和蒸馏水质量，g；B 为试样、比重瓶和蒸馏水总质量，g；d 为水在 20℃时的密度。

(7) 铁含量测定　三价铁离子与硫氰酸根离子作用，生成红色溶液，然后用光电比色法进行测定。

① 测定方法　称取约 3g 均匀试样，精确至 0.0001g，置于已恒重的瓷坩埚内灼烧，灼烧恒重后加入浓硝酸 2 滴和 1∶1 盐酸溶液 10mL，使灰分残渣全部溶解。将此溶液移到 100mL 烧杯中，用水洗涤坩埚 3 次，每次约用 10mL 水，将洗涤液倒入烧杯中，在电炉上缓慢加热，使溶液蒸发至干。冷却至室温，将溶液转入 500mL 容量瓶中，加入 20mL 1∶3 硫酸溶液，再加入 30%硫氰酸铵溶液 20mL，用水稀释至刻度，摇匀后倒入干燥比色槽中，用光电比色计进行比色。

② 配制铁标准溶液及绘制标准曲线　用硫酸铁铵（AR）配成 500mL 中含铁分别为 0.1mg、0.2mg、0.3mg、0.4mg、0.5mg、0.6mg、0.7mg、0.8mg 的溶液，在配制同时应加入与试样测试时相同浓度和体积的硫酸和硫氰酸铵，然后分别进行比色。绘制光密度-铁含量的标准曲线。

铁含量按式(1-100) 计算：

$$铁含量(\%)=\frac{A}{G\times 1000}\times 100 \tag{1-100}$$

式中，A 为铁的质量，mg；G 为试样质量，g。

③ 注意事项

a. 使用的试剂必须不含铁，如含铁，应按同样方法做空白试验，求出含铁量，在试样测试中减去。

b. 比色溶液应迅速进行测定，不应放置过长时间，避免颜色消褪。

(8) 硫含量测定（络合滴定法） 将试样用硝酸-高氯酸分解，以 Pb^{2+} 沉淀试样中的 SO_4^{2-}，经过滤后，用乙二胺四乙酸二钠盐溶液溶解 $PbSO_4$ 沉淀，在 pH 值为 6 的缓冲溶液中以二甲苯酚橙为指示剂，用硝酸铅标准溶液滴定过量的乙二胺四乙酸二钠盐溶液，计算含硫量。

① 测定方法 称取约 0.1g 试样，精确至 0.0001g，置于 250mL 三角瓶中，加 2mL $c[Cu(NO_3)_2]$=1mol/L 硝酸铜、50mL 浓硝酸和 20mL 高氯酸。用电炉加热，使溶液由棕黑色变为蓝色，再蒸发到最小体积。冷却后加 20mL 水，将溶液转移到 250mL 烧杯中，用浓氨水（或 1∶1 稀释的氨水）中和至浑浊，滴入 1∶1 稀硝酸使澄清为止。加热近沸，加入 $c[Pb(NO_3)_2]$=1mol/L 硝酸铅溶液 5mL，充分搅拌，立即生成白色硫酸铅沉淀，然后加入占试液体积三分之一的乙醇，使沉淀粒子增大，再加热近沸，待沉淀完全，进行过滤。用 30% 乙醇洗涤滤纸至无色及无 Pb^{2+}、Cu^{2+} 等金属离子（用 6mL 冰醋酸、136g 乙酸铵，加蒸馏水配成 pH 值为 6 的缓冲液。取 10mL 加入 4 滴二甲苯酚橙指示剂配成的试液鉴定，如洗液滴入试液中，试液由亮黄色变红，则证明已洗净。但此法灵敏度较高，一般用约 200mL 洗涤液分次洗涤即可）。然后将沉淀滤纸放回原烧杯中，用移液管移入 25mL 0.05mol/L 的乙二胺四乙酸二钠盐溶液使沉淀溶解，再加 5mL 乙酸—乙酸铵缓冲液使 pH 值在 6 以下，加 50mL 蒸馏水，微微加热，此时硫酸铅沉淀被乙二胺四乙酸二钠盐充分络合，加入 4 滴二甲苯酚橙指示剂，试液即成亮黄色（如呈红色表示乙二胺四乙酸二钠盐不足），用 $c[Pb(NO_3)_2]$=0.05mol 硝酸铅标准溶液滴定至试液由亮黄色变为紫红色为终点。同时做一空白试验。

② 计算 硫含量按式(1-101) 计算：

$$硫含量(\%)=\frac{(V_1-V)c_B\times 0.03207}{G}\times 100 \tag{1-101}$$

式中，V_1 为滴定试样硝酸铅标准溶液用量，mL；V 为空白试验硝酸铅标准溶液用量，mL；c_B 为硝酸铅标准溶液的浓度，mol/L；G 为试样质量，g；0.03207 为 1mol/L 硝酸铅标准溶液 1mL 相当于硫的克数。

1.4.4.2 液态聚硫橡胶分析

此分析方法用于由高相对分子质量缩聚产物的水分散体，经部分裂解而制得的产品。其平均分子量、水分、pH 值、游离硫和总硫量的测定与半固态聚硫橡胶相同。不再重复。

(1) 黏度测定 将样品装入恩格拉黏度计的内锅，使液面正好淹没锅内的三个尖顶，并调节好水平位置。在 25℃ 下测定试样的流过时间，连续测三次，流过时间的偏差不超过 0.3s，取三者的平均值，用同样方法求出水的流过时间。

按式(1-102) 计算：

$$E=\frac{t_1}{t_0} \tag{1-102}$$

式中，E 为恩格拉黏度；t_1 为样品流过时间，s；t_0 为水流过时间，s。

查表求得运动黏度（m^2/s），将其乘以该样品在同一温度时的密度，即得该样品的绝对黏度。

(2) 杂质测定 称取 1.8～2.0g 样品，直接放入已知质量的离心试管中，加入苯 18mL，用玻璃棒搅拌使溶解成含量约为 10%。然后将试管安装于离心机上离心，离心机速度为 3200r/min，10min 后停止。用吸液管将离心管中上层澄清液移出，再加苯于离心试管中，洗涤试管，按上述条件重复进行离心。用苯洗涤数次，将试管放入 110℃烘箱内烘 1.5h，取出，在干燥器中冷却 30min，称重，机械杂质含量按式(1-103) 计算：

$$X(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \tag{1-103}$$

式中，X 为机械杂质含量，%；G_1 为盛有杂质的离心管质量，g；G_2 为空离心试管质量，g；G 为样品质量，g。

1.4.4.3 固态聚硫橡胶分析

此分析方法用于二氯乙基缩甲醛与多硫化钠反应制成的带硫醇端基的聚硫橡胶。其中平均分子量、水分、pH 值，游离硫以及总硫量的测定与半固态聚硫橡胶相同。黏度和杂质的测定与液态聚硫橡胶相同。不再重复。

1.4.5 氯磺化聚乙烯橡胶分析

氧瓶燃烧法测定氯含量的原理、测定方法和计算与氯丁橡胶的氯含量测定相同。这里不再重复。

1.4.5.1 挥发分测定

在水分快速测定器试样盘中称取 10g 经剪细的样品，精确至 0.001g，将电压调节至 140V，开启电源烘 40min，读取仪器读数屏上显示的挥发分。若试样出现轻微焦烧现象，对结果无影响。

1.4.5.2 铁含量测定

(1) 铁标准溶液的配制

① 铁标准溶液 A 称取 0.4317g 硫酸高铁铵置于 100mL 烧杯中，加 50mL 蒸馏水，1.5mL 硫酸溶解，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液含铁为 0.1mg/mL。

② 铁标准溶液 B 取溶液 A 20mL，用水稀释至 100mL，此溶液含铁为 0.02mg/mL。溶液 B 每周配制一次。

(2) 测定方法（氧瓶燃烧法） 称样 70～80mg，精确至 0.1mg，以 20mL

15%过氧化氢作为吸收液。样品在氧气瓶内完全燃烧后放置 1h，移入 50mL 有塞的比色管中，加 1mL 1∶1 盐酸和 1mL 硫氰化钾，显色。用蒸馏水稀释至 50mL。

在另一同样比色管中，加少量水和 1mL 体积比为 1∶1 盐酸、1mL 硫氰化钾溶液，用水稀释至近 50mL，用滴定管逐渐滴入铁标准溶液 B 至两比色管颜色一致。

铁含量按式(1-104) 计算：

$$x(\%)=\frac{TV\times 100}{G\times 1000} \tag{1-104}$$

式中，x 为铁含量，%；T 为铁标准溶液的滴定度，mg/mL；V 为消耗铁标准溶液的体积，mL；G 为样品质量，g。

1.4.5.3 硫含量测定（氧瓶燃烧法）

称量 20～30mg 样品，吸收液为 10mL 15%过氧化氢溶液。样品充分燃烧吸收后，将溶液煮沸蒸发至约 3～4mL，冷却，沿瓶壁加 20mL 无水乙醇、2 滴 0.2%钍试剂［2-(2-羟基-3,6-二磺酸-1-萘偶氮)苯砷酸］水溶液。此时溶液为淡黄色。用 $c(BaCl_2)=0.02mol/L$ 氯化钡标准溶液滴定，溶液由淡黄色转为橙色，最后变成樱红色为终点。硫含量按式(1-105) 计算：

$$硫含量(\%)=\frac{Vc_B\times 0.03206}{G}\times 100 \tag{1-105}$$

式中，V 为滴定试样氯化钡标准溶液用量，mL；c_B 为氯化钡标准溶液的浓度，mol/L；G 为试样质量，g；0.03206 为 1mol/L 氯化钡标准溶液 1mL 相当于硫的克数。

1.4.6 丙烯酸酯橡胶分析

1.4.6.1 丙烯酸酯含量测定

(1) 方法原理 采用二溴化吡啶硫酸溴化法测定丙烯酸酯的含量。

(2) 0.06mol/L 二溴化吡啶硫酸（PSDB）溶液的配制 在三只 250mL 锥形瓶中各加 40mL 冰醋酸，第一只瓶中加 148g±0.2g 吡啶，第二只瓶中加 60g±0.2g（98%）浓硫酸，将这两瓶溶液冷却至室温混合。在第三只瓶中加 19.2g+0.2g 溴，最后将三瓶溶液倒在一起，用冰醋酸稀释至 2000mL。将所得溶液储藏在棕色瓶中备用。

(3) 测定方法 按橡胶单体相对分子质量的大小选择试样用量，可参考表 1-20。

表 1-20 橡胶单体相对分子质量大小与试样用量的关系

单体相对分子质量	试样用量/mL	单体相对分子质量	试样用量/mL
≤99	1.0	201～250	1.8～2.2
100～135	1.2～1.5	>250	2.5
136～200	1.5～1.8		

试样储备液制备：在 50mL 容量瓶中加约 20mL 冰醋酸，将容量瓶口壁处擦干，塞住称量。用吸液管小心加入按表 1-20 称取的试样，塞住瓶口，再次称量，并用冰醋酸稀释至刻度。

在 500mL 碘量瓶中，用移液管加入 50mL PSDB 试剂，立即用吸液管吸取 10mL 试样储备液，迅速加入 50mL 乙酸汞溶液，立即塞住瓶口，置于暗箱中，放置 20min 后，从暗箱中取出瓶子，迅速用 50mL 碘化钾溶液充满碘瓶槽，让碘化钾溶液通过松开的瓶塞进入瓶中，将塞子塞紧，摇 30min，加 100mL 蒸馏水，用 0.05mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定，在接近终点时加入 0.5%淀粉指示剂 2mL，再继续滴定至蓝色消失，以 30s 内不再呈现蓝色为终点。同时做一空白试验。

按式(1-106) 计算丙烯酸含量：

$$丙烯酸酯含量(\%)=\frac{(b-a)c_B V_M}{W\times 1000}\times 100 \tag{1-106}$$

式中，b 为滴定空白试验试样所消耗的硫代硫酸钠用量，mL；a 为滴定试样时所消耗的硫代硫酸钠用量，mL；c_B 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；W 为样品质量，g；V_M 为丙烯酸酯相对分子质量。

(4) 注意事项

a. 温度应控制在 15～25℃范围内。

b. 要求吡啶、乙酸纯度较高，否则会影响准确度。

1.4.6.2 游离酸含量测定

用量筒取 50mL 无水甲醇倒入 250mL 锥形瓶中，以酚酞为指示剂，用 0.1mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液滴定至微粉红色出现为止。再量取 50mL 试样加入上述锥形瓶中，继续用 0.1mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液滴至微粉红色为终点。游离丙烯酸含量及酸值按式(1-107) 和式(1-108) 计算：

$$游离丙烯酸含量(\%,质量分数)=\frac{A\times 0.1\times 7.21}{50\rho} \tag{1-107}$$

$$酸值=\frac{A\times 0.1\times 56.01}{50\rho} \tag{1-108}$$

式中，A 为滴定样品消耗氢氧化钾-乙醇溶液量，mL；ρ 为试样密度，g/mL。

1.4.6.3 皂化值测定

准确称取 0.5～3.0g 试样于 250mL 锥形瓶中，加 50mL 0.5mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液，装上回流冷凝管，缓缓加热，沸腾约 1h。皂化结束，冷却至室温，以酚酞为指示剂，用 0.5mol/L 盐酸标准溶液滴定至粉红色消失为止。同时做空白试验。皂化值按式(1-109) 计算：

$$皂化值=\frac{(A-B)c_B\times 56.05}{W} \tag{1-109}$$

式中，A 为滴定空白试验消耗盐酸标准溶液量，mL；B 为滴定试样时消耗

盐酸标准溶液量，mL；W 为样品质量，g；c_B 为盐酸标准溶液浓度，mol/L；56.05 为氢氧化钾相对分子质量。

1.4.6.4　全酯分含量测定

酯值为皂化值减去酸值：

$$全酯分含量(\%)=\frac{酯值}{理论酯值}\times 100 \tag{1-110}$$

1.4.6.5　聚合度测定

聚丙烯酸甲酯和聚丙烯酸乙酯聚合物在丙酮溶液中的极限黏度与其聚合度的关系按下面黏度公式表示。

(1) 聚丙烯酸甲酯　聚丙烯酸甲酯聚合度 ρ 与特性黏度 η 的关系，以式(1-111)表示：

$$\eta_{丙酮}=1.49\times 10^{-3}\rho^{0.52}\quad (30℃) \tag{1-111}$$

式中，ρ 约为 $4\times 10^3 \sim 50\times 10^3$。

(2) 聚丙烯酸乙酯　以未经分级、平均聚合度为 592～8000 的聚丙烯酸乙酯的试样，在丙酮中测定的黏度和聚合度 ρ 的关系以式(1-112) 计算：

$$\eta_{丙酮}=5.33\times 10^{-3}\rho^{0.66}\quad (30℃) \tag{1-112}$$

式中，ρ 约为 592～8000。

1.4.7　氯醚橡胶分析

氯醚橡胶黏度的测定采用乌氏黏度计法（同硅橡胶分析的苯基硅橡胶相对分子质量测定），溶剂为溶有防老剂 264 的环己酮；水分测定采用丁斯达尔水分测定法（同聚硫橡胶的水分测定法）。这里仅介绍氯含量测定（氧瓶燃烧法）。

称取胶样 0.02g，精确至 0.0001g，用 15mL 20%氢氧化钠溶液和 4 滴 30%过氧化氢为吸收剂。试样在氧气瓶内燃烧完毕后，放置 20min 待吸收完全。将吸收液煮沸使体积缩小到 10mL 左右，冷却，加 2mL 硝酸、15mL 0.05mol/L 硝酸银标准溶液、1mL 硫酸高铁铵指示剂，以 $c(NH_4SCN)=0.05$mol/L 硫氰酸铵标准溶液滴至微红色为止。同时做空白试验。氯含量按式(1-113) 计算：

$$氯含量(\%)=\frac{(V_1-V_2)c_B\times 0.03546}{W}\times 100 \tag{1-113}$$

式中，V_1 为滴定空白试验时消耗硫氰酸铵标准溶液体积，mL；V_2 为滴定试样时消耗硫氰酸铵标准溶液体积，mL；c_B 为硫氰酸铵标准溶液浓度，mol/L；W 为样品质量，g；0.03546 为 1mol/L 硫氰酸铵标准溶液 1mL 相当于氯的克数。

1.5　再生胶分析方法

再生胶是以废旧橡胶制品为原料，经加工而获得的具有一定生胶性能的弹性材料。再生胶代替部分生胶掺在橡胶制品中能改善工艺性能，易于混炼与成型，

降低内部生热避免焦烧以及收缩率低等特点。常用再生胶根据所使用的材料分为四类，有通用再生橡胶、丁基再生橡胶、乙丙再生橡胶、丁腈再生橡胶。再生胶的分析测定项目按照 GB/T 13460 规定进行。

加热减量，丙酮抽出物，重金属铅（Pb）、汞（Hg）、镉（Cd）含量，六价铬（Cr^{6+}）含量，多溴联苯（PBB）和多溴二苯醚（PBDE）含量，物理性能试验包括密度、门尼黏度、拉伸强度、拉断伸长率等项目是橡胶制品的通用项目，这里不再赘述。

1.5.1 纤维含量测定

旧胶粉经筛选、风选或静电分离等工艺处理后，使纤维得以较彻底分离，因此对纤维含量的控制已较少。现行分析方法仍以硝基苯作溶剂，全部操作需在通风橱中进行。操作中应趁热过滤，用溶剂汽油冲洗 2 次，以洗净筛网上的黏稠液体，以便于清除筛网中的颗粒杂质。

1.5.2 颗粒含量测定

再生胶中的颗粒是指废旧原料中可能混有的合成橡胶，用传统的再生方法没能全部降解而残留的硬质颗粒，这种颗粒影响制品的物理机械性能及外观质量。

测定时均匀称取试样 450g，先在炼胶机上薄通备用（炼胶机规格为 150mm×320mm；辊温为 35℃±5℃；挡板距离为 150mm；在辊距为 1mm 的条件下炼胶 4min，再在辊距为 1.5mm 的条件下过辊 15 遍）。薄通后的试样在 30min 内进行测定，防止已断裂的分子链重新交联。

称取上述试样 1g，精确至 0.0002g，置于 500mL 具塞锥形瓶中，加入 150mL 二甲苯，在往复型振荡机上振荡 3.5h，取下，用 50 目预先恒重的铜丝网过滤，以 100mL 无水乙醇分数次洗涤锥形瓶及铜网，在 110～120℃恒温干燥箱中烘至前后两次称量差不超过 0.001g 为止，计算颗粒的含量。

1.5.3 橡胶烃含量测定

橡胶烃含量的测定是考核再生胶中橡胶成分的多寡，用以评价再生胶的质量。全天然橡胶型的再生胶采用酪酸氧化法，可参照 1.2 天然橡胶分析方法进行，但试验中的抽提溶剂改用丙酮-氯仿（1+1，体积比）混合溶剂，计算时结合硫可忽略不计。如再生胶试样中存在并用橡胶成分，可采用气相色谱法进行测定。

1.5.4 硫含量测定

再生胶中以元素形式存在的硫称游离硫。再生胶中以无机硫化物形式存在的硫称为硫化物型硫，再生胶中硫化锌含量较高，会影响制品硫化工艺的稳定性。测定硫化物型硫时，试样预先经丙酮-氯仿（1+1，体积比）混合液抽提后进行炭化，再置于 400～500℃高温炉中缓缓灰化 1h，取出冷却，以熔融法进行测定。

具体操作方法参照 2.5.1 含硫硫化剂的分析进行。

1.5.5 炭黑含量测定

通常采用管式炉热解方法结果比较可靠。测定时称取 0.1g 试样，预先在氮气保护下燃烧，除掉有机物质后在氧气中燃烧，使炭黑呈二氧化碳逸出。通过计算炭黑失重，求出炭黑含量。具体操作参照 2.8 橡胶中炭黑含量的测定进行。

1.6 胶乳的分析检验方法

1.6.1 天然胶乳的分析检验方法

1.6.1.1 浓缩天然胶乳的取样

(1) 原理 从一批胶乳中取出具代表性的实验室样品，再由实验室样品通过过滤制备试料。

(2) 仪器

① 搅拌器：用于使桶装胶乳匀化。

② 取样装置：适用于从已知深度的胶乳中移取大约 1L 的胶乳，这样的装置应采用对胶乳呈惰性的材料制成。

③（混合）容器：容积 2L，用于盛接取样管或容器中的胶乳；（混合）容器应耐碰撞，内层光滑并且不会与胶乳发生化学反应。

注意：如果（混合）容器口太大，易造成胶乳中的氨水等组分挥发；因此，最好采用小口带紧密旋塞的玻璃瓶或塑料容器。

④ 样本瓶：容积 1L，具紧密螺旋盖，内层光滑并且不会与胶乳发生化学反应；如可使用玻璃或某些塑料质地的容器，不应使用薄的屈挠性容器。

注意：为便于储运，具深度线的细径瓶较为合适。

⑤ 滤网：采用对胶乳惰性的不锈钢线或合成布料制成，公称孔径为 180μm ±10μm，符合 GB/T 6003.1 的规定。

⑥ 仪器浸入胶乳的部分不应含铜。

(3) 取样

① 总则 在取样的所有步骤都应避免将空气带入胶乳，并且尽量减少胶乳在空气中的暴露时间。

② 取样次数 每批都应取样。当一批胶乳分装在不同的容器（如桶）中，应从占容器总数 10%的容器中取样，不满一个容器时也按一个容器取样，然后汇集在一起。选择容器，随机取样。

③ 初步检验 目测检查并记录胶乳中存在的皱皮、凝块、胶皮以及外来物。

注意：初步检验还应包括胶乳的气味、颜色等。

④ 取样方式 根据胶乳保存的方式采用相应的取样方式，具体操作程序可参见 GB/T 8290。

⑤ 试料的制备　仔细搅拌实验室样品，采用干净、干燥的滤网将胶乳过滤到（混合）容器中，再移到另一个样本瓶中，预留2%～5%的空间，旋紧样本瓶盖。

1.6.1.2 总固体含量的测定

(1) 原理　将试样放在烘箱内，在常压条件下按规定加热至恒重，通过加热前后试样的质量变化来测定总固体含量。

(2) 仪器　实验室常规仪器以及以下仪器、设备：①平底皿，直径约60mm；②烘箱，能在70℃±5℃或105℃±5℃下控温；③分析天平，精度为0.1mg。

(3) 操作程序　将平底皿称量，精确至0.1mg。加入2.0g±0.5g胶乳，称量，精确至0.1mg。轻轻转动皿，使里面的胶乳覆盖皿底，必要时可加入1mL蒸馏水或纯度与之相当的水并转动使水与胶乳混合均匀。

将平底皿放入烘箱使其水平放置，在70℃±5℃加热16h或105℃±5℃下加热2h，或者加热至试样没有白色时取出，在干燥器内冷却至室温后称量。然后再放入烘箱，在70℃±5℃下加热30min，或在105℃±5℃下加热15min后取出，在干燥器内冷却至室温再称量。重复干燥、冷却和称量操作，直至前后两次称量之差小于0.5mg。

如果在105℃±5℃下加热后，胶膜太黏，则改用75℃±5℃重新测定。

注意：发黏是橡胶暴露于温度过高的空气中发生氧化的现象。

(4) 结果的计算与表示　总固体含量（TSC）以质量分数（%）表示，按式（1-114）计算。两份平行测定结果之差不应大于0.2%，然后取平均值。

$$\text{TSC}(\%)=\frac{m_1}{m_0}\times 100 \qquad (1\text{-}114)$$

式中，m_0为干燥前试样的质量，g；m_1为干燥后试样的质量，g。

1.6.1.3 干胶含量的测定

(1) 原理　将浓缩胶乳试样的总固体含量稀释至质量分数为20%，并用乙酸酸化。然后将凝固的橡胶压成薄片，在70℃±5℃下干燥。

(2) 试剂　除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水、去离子水或纯度与之相当的水。

① 乙酸溶液，20g冰醋酸用水稀释至1L，用于氨保存的浓缩胶乳。

② 乙酸丙二醇溶液，加50g冰醋酸于500mL丙二醇中，用水稀释至1L。用于氢氧化钾保存的浓缩胶乳。

③ 乙醇，体积分数为95%。

(3) 仪器

① 实验室常规仪器以及玻璃皿或瓷皿，直径约100mm，深约50mm。

注意：铝皿不适用于含氢氧化钾的浓缩胶乳。

② 天平，精度为1mg。

③ 烘箱，温度保持70℃±5℃。

(4) 操作程序

① 浓缩胶乳的总固体含量按GB/T 8298规定的方法进行测定。

② 进行两份平行测定。

③ 用减差法从称量瓶或带胶头滴管的小试剂瓶（100mL）中称取10g±1g浓缩胶乳放入皿中，精确至1mg。沿皿内壁倒入足够的水使浓缩胶乳的总固体含量降至质量分数为20%±1%。在光滑的表面上小心地转动皿，使胶乳稀释均匀。根据实际情况按下述步骤④或⑤进行。

④ 对于氨保存的浓缩胶乳，在5min内将20g/L的乙酸溶液35mL±3mL沿着皿内壁加入胶乳中，边加酸边缓慢地转动皿。

将凝固的胶片轻轻地压入液面下。在皿上盖一块表面皿，置于蒸汽浴上加热15～30min或置于烘箱中恒温烘15～30min，如果乳清仍呈乳浊状，则加体积分数为95%的乙醇5mL。然后按步骤⑥继续进行。

⑤ 对用氢氧化钾保存的胶乳，加入50g/L的乙酸-丙二醇溶液25mL±5mL。同时用细玻璃棒搅拌，并用水将黏附在玻璃棒上的胶乳洗入皿中。

将凝固的胶片轻轻地压入液面下。在皿上盖一块表面皿，置于蒸汽浴上加热15～30min。

⑥ 当乳清呈清亮时，用大凝块抹擦以收集凝固的全部橡胶小颗粒，将凝块置于水中浸泡，期间换水几次，直到用石蕊试纸检验时水不再呈酸性为止。

挤出凝块排除水分，并获得厚度不超过2mm的均匀胶片。适宜的方法是把凝块小心地放在玻璃板上，再用一个直径约45mm的玻璃塞或一个小口试剂瓶（250mL）先沿着四周滚压，然后再压向中心。

将胶片在流水中彻底漂洗，对用氨保存的浓缩胶乳，至少要漂洗5min；对用氢氧化钾保存的浓缩胶乳，则至少漂洗2h。让漂洗过的胶片滴水几分钟之后再放入烘箱干燥。

⑦ 胶片在70℃±5℃下干燥，直至没有白点。如果胶片放在大的表面皿上干燥，则在干燥最初几小时将胶片小心翻转两三次。在干燥器内冷却后称量。重复干燥、冷却和称量操作，直至加热30min后的质量减少到小于1mg。

(5) 结果的计算与表示

① 按式(1-115)计算浓缩胶乳干胶含量（DRC)，以质量分数（%）表示：

$$\mathrm{DRC}(\%)=\frac{m_1}{m_0}\times 100 \tag{1-115}$$

式中，m_0 为试样的质量，g；m_1 为干胶片的质量，g。

计算结果表示到小数点后两位。

② 两份平行测定结果相差不应超过平均值的0.1%（质量分数)，否则应重新测定。

1.6.1.4 碱度的测定

(1) 原理 用电位滴定或用甲基红作为目测指示剂，在加有稳定剂防止凝固的条件下，将浓缩胶乳的 pH 值用酸滴定至 6。根据所需酸的用量计算胶乳的碱度。

(2) 试剂 该测定仅使用确认的分析纯试剂、蒸馏水或纯度与之相当的水。

① 稳定剂溶液：含量为5%（质量分数）的烷基酚聚氧乙烯缩合物类非离子稳定剂溶液，使用之前应将溶液 pH 值调节至 6.0±0.05。

注意：采用目测指示剂进行滴定时，质量不好或放置太久的稳定剂溶液对终点的判断可能有影响。

② 标准滴定溶液：硫酸 $c(H_2SO_4)=0.05mol/L$，或者盐酸 $c(HCl)=0.1mol/L$。

③ 甲基红：0.1%的乙醇溶液，乙醇的含量至少为 95%（体积分数）。

(3) 仪器 实验室常规仪器以及如下仪器：

① 电动搅拌器，配有接地电动机和非金属桨叶，或者是磁力搅拌器；

② pH 计，配有组合电极，适用于 pH 值高达 12 的溶液，符合 GB/T 18012 的规定，分辨率为 0.02 个单位；

③ 天平，分辨率为 0.01g。

(4) 操作程序 以双份平行测定。按 GB/T 18012 规定的方法校准 pH 计。在装有约 200mL 水的 400mL 烧杯中，边搅拌边加入 10mL 稳定剂溶液。用减差法从称量瓶中称取 5～10g 浓缩胶乳，精确到 10mg，加入烧杯中并充分搅拌。将浓缩胶乳加入到烧杯中的操作过程中，应避免胶乳沿烧杯壁或称量瓶壁上流下（沿器壁倾倒胶乳会导致氨的损失）。插入 pH 计的电极，在连续搅拌下，用滴定管加硫酸或盐酸溶液直到 pH 降至 6.0±0.05，在接近终点时，要逐滴滴加。

如果不选择电位滴定，可用甲基红作为目测指示剂，以颜色变成粉红色时为终点。

(5) 结果的表示

① 根据浓缩胶乳所采用的保存剂——氨水或 KOH，分别采用下述步骤②、③中给出的计算式来计算碱度。

② 如果浓缩胶乳用氨保存，则按式(1-116) 计算碱度，以浓缩胶乳中所含氨（NH_3）的质量分数（%）表示：

$$碱度(以[NH_3]计)=\frac{F_1cV}{m} \tag{1-116}$$

式中，F_1 为系数，盐酸为 1.7，硫酸为 3.4；c 为所用盐酸或硫酸的实际浓度，mol/L；V 为滴定所用酸的体积，mL；m 为试样的质量，g。

结果以双份平行测定结果的平均值表示。当实际碱度大于 0.5 个单位时，如果单个测定结果与平均值之差大于 0.01 个单位，或者当实际碱度等于或者小于 0.5 个单位时，如果单个测定与平均值之差大于 0.005 个单位时，应重新测定。

③ 如果浓缩胶乳用氢氧化钾保存，则按式(1-117)计算碱度，以浓缩胶乳中所含氢氧化钾（KOH）的质量分数（%）表示：

$$\text{碱度(以[KOH]计)}=\frac{F_1cV}{m} \tag{1-117}$$

式中，F_1 为系数，盐酸为 5.61，硫酸为 11.22；c 为所用盐酸或硫酸的实际浓度，mol/L；V 为滴定所用酸的体积，mL；m 为试样的质量，g。

结果以双平行测定结果的平均值表示。如果单个测定结果与平均值之差大于 0.015 个单位，应重新测定。

注意：浓缩天然胶乳的碱度用百分数表示，其数值与用每 100g 浓缩胶乳中含碱的克数来表示是一致的。

1.6.1.5 机械稳定度的测定

(1) 原理 将浓缩胶乳样品稀释至总固体含量为 55%（质量分数），再以高速搅拌。记录引起最初可见絮凝时所需的时间，作为衡量机械稳定度的方法。

(2) 试剂 下述氨溶液①和②应使用确认的分析纯氢氧化铵配制，必须储放在密闭的容器内。

在规定用水的地方，应使用不含碳酸盐的蒸馏水或纯度与之相当的水。

① 氨溶液，含 1.6%（质量分数）的氨（NH_3），用于碱度至少为 0.30%（相对于浓缩胶乳）的浓缩胶乳。

② 氨溶液，含 0.6%（质量分数）的氨（NH_3），用于碱度在 0.30%以下（相对于浓缩胶乳）的浓缩胶乳。

(3) 仪器

① 机械稳定度测定仪 包含以下组件。

a. 胶乳容器，平底的圆筒，高度至少 90mm，内径 58mm±1mm，筒壁厚约 2.5mm，内表面应光滑。聚甲基丙烯酸甲酯或玻璃容器都适用。

b. 搅拌装置，包括一根垂直的不锈钢轴，轴呈锥形，其长度足够达到胶乳容器的底部。轴端直径约 6.3mm，在其准确同轴位置上连接着一个呈水平状的光滑的不锈钢圆盘，圆盘直径 20.83mm±0.03mm，厚 1.57mm±0.05mm。整个试验过程中，搅拌装置的搅拌速度应保持在 14000r/min±200r/min，在此速度下，轴的摆动不应超过 0.25mm。

c. 胶乳容器支架，支架应保证旋转轴的轴线与胶乳容器的轴线同心，而且应保证搅拌圆盘的底部与胶乳容器底部的内表面相距 13mm±1mm。

② 加热装置 可采用如下两种装置之一：

a. 水浴，能保持温度 60～80℃；

b. 玻璃管，弯曲成能插入胶乳中的形状，管内通入温度为 60～80℃的循环水。

③ 不锈钢丝织物 应符合 GB/T 6003.1 的要求，平均网孔尺寸180μm±7.6μm。

(4) 操作程序 在第一次打开样品瓶后的 24h 内进行双份平行测定。如果浓

缩胶乳的总固体含量和碱度未知，应先进行测定。

注意：如果机械稳定度测定仪附近大气中的二氧化碳浓度超过正常的浓度[约 0.03%（体积分数）]，胶乳的机械稳定度就会降低。这一效应是二氧化碳浓度只有 0.05%（体积分数）时就可能很明显了。大气中二氧化碳浓度高的原因，可能是附近有产生二氧化碳的设施，例如某些煤气加热器或油热器。

将玻璃杯中的 100g 胶乳用适当的氨溶液稀释至 55.0%±0.2%（质量分数）总固体含量，然后立即用加热方法之一将稀释胶乳加热至 36～37℃（即略高于试验温度），同时轻轻搅拌。将加热的稀释胶乳立刻用不锈钢丝织物过滤，并称取 80.0g±0.5g 经过滤的胶乳放在容器内。核实胶乳的温度应是 35℃±1℃，把容器放在规定的位置上，搅拌胶乳，保证整个试验过程中搅拌器的转速保持在 14000r/min±200r/min，直至超过终点为止。

在终点到达之前，可以看到搅拌轴周围的漩涡深度明显变浅。

判定终点的方法是每隔 15s 用干净的玻璃棒取一滴胶乳，将其轻轻地扩散在适当的表面上，例如手掌、显微镜玻璃载片、水面或不锈钢丝织物上，第一次出现絮凝粒时即为终点。为了确认终点已到达，可将胶乳再搅拌 15s 后取样，如试样中的絮凝粒数量增加，即说明所取的终点是正确的。

(5) 结果的表示 从开始搅拌至到达终点的时间（s）作为浓缩天然胶乳的机械稳定度。双份测定结果之差不应大于它们平均值的 5%，否则，应重新测定。

1.6.1.6 挥发脂肪酸值的测定

(1) 原理 试料用硫酸铵凝固后，将分离出来的全部乳清的一部分用硫酸酸化。酸化后的乳清进行蒸汽蒸馏，再用氢氧化钡标准溶液滴定馏出液，从而测得试料中的挥发酸。

(2) 试剂 在分析中，使用已确认的分析纯试剂，使用蒸馏水或纯度与之相当的水。

① 硫酸铵溶液，约 30%（质量分数）。

② 硫酸溶液，约 50%（质量分数）。

③ 氢氧化钡标准滴定溶液，$c[Ba(OH)_2]=0.005mol/L$，用邻苯二甲酸氢钾滴定法进行标定，储存于没有二氧化碳的瓶中。

④ 指示剂溶液，溴百里酚蓝或酚酞溶液。用大约等体积的乙醇和水的混合液配成 0.5%（质量分数）溶液。

(3) 仪器 实验室常规仪器以及下列仪器。

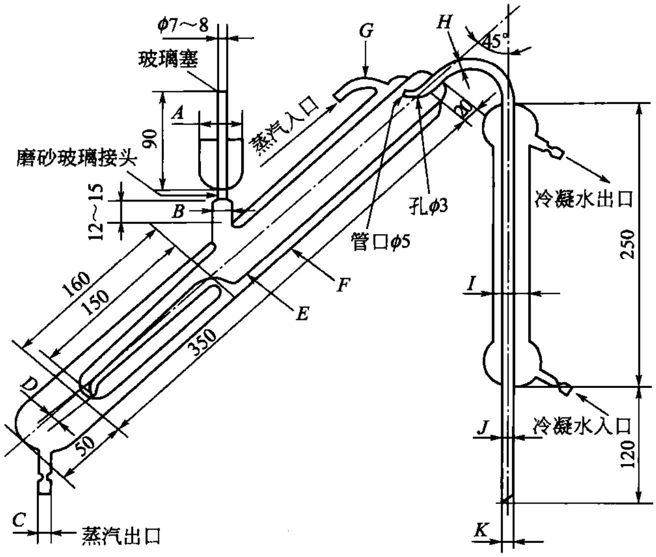
① 蒸汽套蒸馏器（Markham 蒸馏器），其结构如图 1-20 所示，也可以在蒸馏器与冷凝器之间以一个磨砂玻璃接头进行连接。

② 蒸汽浴或水浴，能保持 70℃的温度。

③ 移液管，容量为 5mL、10mL、25mL 和 50mL。

(4) 操作程序

① 按前述方法测定浓缩胶乳的总固体含量和干胶含量。



项目	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
外径	29～32	13～14	9～10	5～6	25～27	44～48	9～10	15～17	20～22	11～12	9～10
壁厚	1～1.5	1～1.5	0.75～1.25	0.75～1.25	1～1.5	1～2	0.75～1.25	1.5～2	1～1.5	0.75～1.25	0.75～1.25

图 1-20　马氏蒸馏器（单位：mm）

② 称取约 50g 浓缩胶乳，精确至 0.1g，放入烧杯中，边搅拌浓缩胶乳，边用滴定管准确加入 50mL 硫酸铵溶液。将烧杯放在蒸汽浴或水浴中，温度控制在 70℃，并继续搅拌浓缩胶乳，直至凝固为止。用表面皿盖住烧杯，在蒸汽浴或水浴中继续放置到总时间达 15min。慢慢倾出乳清并通过干滤纸过滤于干净烧杯中。将凝块移入研钵中，用研杵压出更多的乳清，同样以干滤纸滤入盛有乳清的烧杯中。用移液管吸取 25mL 过滤后的乳清放入一个干的 50mL 锥形烧瓶中，准确加入 5.0mL 硫酸铵溶液进行酸化，回旋烧瓶使其混合均匀。

对于某些浓缩胶乳，特别是用氢氧化钾保存的浓缩胶乳，乳清酸化时会形成细小的沉淀物。应用一张新的干滤纸过滤除去沉淀物，然后再进行蒸馏操作。

③ 将蒸汽通过蒸馏器至少 15min，然后让蒸汽通过蒸馏器外套（蒸汽出口打开），同时用移液管吸取 10mL 的酸化乳清加入内管中。如果发泡严重，可加入一滴适当的防泡剂。在冷凝管尖端下面放一个 100mL 的量筒以接收馏出液。蒸汽出口关小，以 3～5mL/min 的速度连续蒸馏，直到收集馏出液达 100mL。

④ 将馏出液移入一个 250mL 锥形烧瓶中，然后以 200～300mL/min 的速率通入无二氧化碳空气流约 3min，以除去任何溶解在馏出液中的二氧化碳。用氢氧化钡溶液进行滴定，以规定指示剂中的一种作指示剂。

⑤ 另取 50g 浓缩胶乳试样做重复测定。

(5) 结果的表示 按式(1-118)计算浓缩胶乳的挥发脂肪酸(VFA)值：

$$VFA=\frac{134.64cV}{m\mathrm{TSC}}\times\left[50+\frac{m(100-\mathrm{DRC})}{100\rho}\right] \tag{1-118}$$

式中，c 为氢氧化钡溶液的实际浓度，mol/L；V 为中和馏出液所需氢氧化钡溶液的体积，mL；m 为试样的质量，g；DRC 为浓缩胶乳的干胶含量，%(质量分数)；TSC 为浓缩胶乳的总固体含量，%(质量分数)；ρ 为乳清的密度，mg/m^3（对离心和膏化浓缩胶乳 $\rho=1.02mg/m^3$）；134.64 为系数，由氢氧化钾的相对分子质量、氢氧化钾对氢氧化钡的价数比以及酸化乳清和蒸馏乳清的含量比推算出来的。

双份测定结果若不满足下列条件，则应重做：①实际 VFA≤0.10 单位时相差在 0.01 单位以内；②实际 VFA>0.10 单位时相差在 10%以内。

1.6.1.7 凝块含量（筛余物）的测定

(1) 原理 经过粗滤器过滤的实验室样品与表面活性剂混合，再经过规定网孔的过滤筛网过滤，洗去过滤筛网上未凝固的胶乳后，干燥残渣测定筛余物含量。

(2) 试剂 在分析过程中，只能使用确认的分析级试剂，也只能使用蒸馏水或纯度与之相当的水。

① 阴离子表面活性剂：每升溶液中含油酸钾或月桂酸铵 50g。

② pH 试纸。

(3) 仪器 标准的实验室仪器以及如下仪器。

① 粗过滤筛网，不锈钢丝网（布）或不受胶乳侵蚀的合成纤维布制成，其公称孔径为 710μm±25μm。

② 试验过滤筛网，不锈钢丝布（优选的材料）制成的圆盘，符合GB/T 6003.1 的规定，其公称孔径为 180μm±10μm。也可使用合成纤维布制试验过滤筛网。

如果过滤筛网需要清洁（例如重复使用），把它浸在冷的 5%（体积分数）的硝酸溶液中，煮沸 30min，用水冲洗并干燥至恒重。

注意：用合成纤维制造的过滤筛网不能用硝酸清洁。

③ 不锈钢环 2 个，内径相等，并在 ϕ25～50mm 之间。

④ 烘箱，能控温在 100℃±5℃。

⑤ 干燥器。

⑥ 天平，一台分析天平能准确称重至 0.001g 或更精确，另一台能准确称重至 1g。

(4) 操作程序

① 对同一样品应按以下操作步骤进行双份测定。

② 充分搅拌实验室样品以保证其均匀。

③ 搅拌均匀的实验室样品应通过 710μm 的粗过滤筛网过滤到清洁干燥的烧

杯中，并盖住烧杯口确保胶乳表面不会形成结皮。

④ 在 100℃±5℃烘箱内干燥试验过滤筛网至恒重，并记录其质量精确至 1mg（m_1），用两个不锈钢环固定试验过滤筛网。

用烧杯称取搅拌均匀并按③制备的实验室样品 200g±1g（m_0），加入 200mL 阴离子表面活性剂溶液，并充分混合。

用阴离子表面活性剂溶液润湿已夹紧的试验过滤筛网，然后再将表面活性剂和胶乳混合液倒入试验过滤筛网，立刻用同样的表面活性剂溶液冲洗试验过滤筛网布上的残留物，直到清洗液不含胶乳为止，并继续用水清洗直至清洗液用 pH 试纸检验呈中性。

⑤ 仔细地从夹子中取出有湿凝块的试验过滤筛网，用滤纸抹擦试验过滤筛网的底部。

⑥ 将试验过滤筛网和凝块在 100℃±5℃的烘箱中加热 30min，移至干燥器冷却至室温，称重，精确至 1mg；将试验过滤筛网和凝块放回 100℃±5℃的烘箱中继续加热 15min，再如前所述移至干燥器冷却、称重；重复 15min 干燥周期的操作，直至连续称重之间的质量损失小于 1mg。记录干燥的试验过滤筛网和凝块的质量（m_2）。

(5) 结果的计算与表示 用公式(1-119) 计算凝块含量，以胶乳的质量分数表示：

$$凝块含量(\%)=\frac{m_2-m_1}{m_0}\times 100 \tag{1-119}$$

式中，m_0 为试料的质量，g；m_1 为试验过滤筛网的质量，g；m_2 为试验过滤筛网加干凝块的质量，g。

报告双份测定结果的平均值，如果单个测定结果与平均值之差大于 0.001 个单位，则应重新测试。

1.6.1.8 黏度的测定

(1) 原理 用旋转黏度计测定黏度，即将一个特定的转子浸入胶乳至规定的深度，在恒定的旋转频率和可控制的剪切速率下旋转，以所产生的力矩确定胶乳的黏度。用随旋转频率和转子大小而定的系数乘以转矩读数得到黏度。对未稀释或稀释至所需总固体含量的胶乳均可进行测定。

(2) 仪器

① 黏度计：L 形黏度计。

② 玻璃烧杯：内径至少 85mm，容量至少 600mL。

烧杯的大小影响测定黏度的实际值，因此应注意确保使用容器大小的前后一致。

③ 水浴：一般能保持 23℃±2℃，在热带气候下允许 27℃±2℃。

(3) 试样制备 如果样品混入空气且其黏度又小于 200mPa·s，则可将样品在常温下静置 24h 以除去空气。

如果样品只夹带空气而没有其他的挥发组分，且其黏度又大于 200mPa·s，则可将样品在真空下脱气，直至不再有气泡逸出。

(4) 操作步骤 将样品倒入烧杯，然后将烧杯放在 23℃±2℃或 27℃±2℃的水浴中，慢慢搅拌样品直至其恒温。记下准确温度，立即将转子牢固地连接在电动机轴上，并将防护装置牢固地接在黏度计的电动机机壳上。将转子和防护装置小心缓慢地插入样品中，直到样品表面位于转子轴上凹槽的中间刻线处，应避免带入空气。转子应垂直放入样品中（通过电动机机壳上的酒精水准仪调节），并处于烧杯的中心。

选择黏度计的旋转频率为 60r/min±0.2r/min（1r/s±0.003r/s）。按照仪器的操作说明书启动黏度计的电动机并读取最靠近刻度单位的平衡读数。在达到平衡读数之前，可能要经过 20～30s。应使用能测定黏度的最小号数的转子。在10～90 刻度单位之间的读数是可信的，如果读数超出，应换用相应的转子。

如果该方法是用作监控或质量控制目的，应注意确保转子大小和旋转频率是恒定的。

如需要转换旋转频率测定黏度，在重新开始另一个转速之前，应将黏度计电源断开，样品至少停放 30s。如果使用了高于以上规定的旋转频率和转速，应写在试验报告中。

(5) 结果的表示 测得读数后，使用表 1-21 所列相应的因子来计算胶乳的黏度，以 mPa·s（cP）来表示。平行测定的两个结果之差应不超过 5%。

表 1-21 黏度计读数换算因子

转子号数	因子
L1	×1
L2	×5
L3	×20

1.6.1.9 配合胶乳硫化程度的测定

(1) 原理

① 溶胀度法 根据溶胀度推断硫化程度的深浅。胶膜硫化程度越深，溶胀度越小。

② 氯仿值法 通过在固定体积的配合胶乳中加入一定体积的三氯甲烷（氯仿），混匀至胶乳凝固，用凝固状态来表示配合胶乳的硫化程度。

(2) 试剂 甲苯，化学纯；滑石粉；三氯甲烷。

(3) 操作程序

① 溶胀度法操作步骤

a. 用过滤网过滤胶乳。按 GB/T 8290 移取配合胶乳约 20mL，加入 2～3 滴颜料，搅拌至颜色均匀，倒在清洁的玻璃板的一边，用不锈钢棒均匀地平

摊在玻璃板上，胶膜厚度应均匀。用风扇吹干胶膜，至少需 10min。在胶膜正面洒上滑石粉，然后取下，在胶膜背面洒上滑石粉，最后抖掉胶膜上的滑石粉。

用切刀切取两个圆形试片，使用直尺沿四个方向分别测量直径，计算其平均值 D_1。将试片在盛有甲苯的培养皿中浸泡 30min，用直尺沿四个方向再次分别测量直径，计算其平均值 D_2，测量时应将直尺放在培养皿中进行测量。

b. 结果的计算与表示。配合胶乳溶胀度（%）按式(1-120) 计算：

$$溶胀度(\%)=\frac{D_2-D_1}{D_1}\times 100 \tag{1-120}$$

② 氯仿值法操作步骤

a. 被测的胶乳总固体含量要求在 30%以上。用移液管移取 5mL 配合硫化胶乳于 50mL 洁净的小烧杯内，加入 1～1.5 倍体积（约 5～7.5mL）的三氯甲烷，不断用玻璃棒搅拌直至胶乳完全凝固。取出凝块用手捏成团，然后拉长，观察凝胶状态。

b. 硫化程度判定：配合胶乳硫化程度的判定按 GB/T 23655 的规定和方法进行。

1.6.2 合成胶乳的分析检验方法

1.6.2.1 合成胶乳的取样

(1) 原理 充分搅拌胶乳以得到均匀的批胶乳，从批胶乳中抽取有代表性的样品。用实验室样品制备试样。

(2) 仪器

① 搅拌器：用于使桶装胶乳匀化。

② 取样装置：适用于从已知深度的胶乳中移取大约 1L 的胶乳，这样的装置应采用对胶乳呈惰性的材料制成。

③（混合）容器：容积 2L，用于盛接取样管或容器中的胶乳，（混合）容器应耐碰撞，内层光滑并且不会与胶乳发生化学反应。

注意：如果（混合）容器口太大，易造成胶乳中的氨水等组分挥发；因此，最好采用小口带紧密旋塞的玻璃瓶或塑料容器。

④ 样本瓶：容积 1L，具紧密螺旋盖；内层光滑并且不会与胶乳发生化学反应，如可使用玻璃或某些塑料质地的容器，不应使用薄的屈挠性容器。

注意：为便于储运，具深度线的细径瓶较为合适。

⑤ 滤网：采用对胶乳惰性的不锈钢线或合成布料制成，公称孔径 180μm±10μm，符合 GB/T 6003.1 的规定。

(3) 取样 在取样的整个过程都应防止空气进入胶乳，并且使胶乳暴露在空气中的时间应保持最短。从桶中取样后，按下述步骤操作。

① 混匀　如果桶已经用一个旋紧的带螺丝的盖封口，而且桶内至少有2%的空间，则将桶放倒，并来回轻轻地滚动不少于10min，然后把桶翻过来倒立15min，再重复滚动操作至少15min。如果桶内空间少于2%，应将桶内胶乳转移到一个更大的容器中，用一种带孔的不锈钢圆盘活塞上下搅动约10min，充分混匀。如果桶是敞口的，则用带孔的不锈钢圆盘活塞上下搅拌约10min，充分混匀。

② 取实验室样品　胶乳混匀后，立即将一根内径为10～15mm、两端开口的清洁而干燥的玻璃管慢慢地插入桶的底部，然后用塞子将玻璃管的上端塞住，将管内的胶乳移至一清洁而干燥的样品瓶中，重复此操作，直至取足所要求的量。

③ 从几个桶中取实验室样品　如果需要从几个桶中对同一批胶乳取样，例如从批量10%的桶内取胶乳样品，则从每个桶中抽取的胶乳量可相应地按比例减少。将各个样品合在一起加以搅拌成为实验室样品，装入样品瓶中。

1.6.2.2 pH值的测定

(1) 试剂　本方法使用已知pH值的分析级商品缓冲溶液和不含二氧化碳的蒸馏水或同等纯度的水。如无商品缓冲溶液，则按下列方法自行配制。

① pH为7的标准缓冲溶液　将3.40g磷酸二氢钾（KH_2PO_4）和3.55g磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）溶于水，在容量瓶中稀释至1000mL。该溶液应保存于耐化学腐蚀的玻璃瓶或聚乙烯瓶中。23℃时，该溶液的pH值为6.87。

② pH为4的标准缓冲溶液　将10.21g邻苯二甲酸氢钾（$KOOC—C_6H_4—COOH$）溶于水，在容量瓶中稀释至1000mL。该溶液应保存于耐化学腐蚀的玻璃瓶或聚乙烯瓶中。23℃时，该溶液的pH值为4.00。

③ pH为9的标准缓冲溶液　将3.814g十水合四硼酸钠（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）溶于水，在容量瓶中稀释至1000mL。该溶液应保存于耐化学腐蚀的玻璃瓶或聚乙烯瓶中，并装有吸收二氧化碳的碱石灰管，一个月更换一次溶液。23℃时，新配制该溶液的pH值为9.20。

注意：碱性缓冲溶液是不稳定的，会从空气中吸收二氧化碳；当碱性缓冲溶液用作标定时，其准确度可用pH为4的标准缓冲溶液鉴定。

④ 参比电解液　3mol/L的饱和氯化钾溶液。

(2) 仪器　普通实验室仪器以及以下仪器。

① pH计：输入阻抗至少为$10^{12}\Omega$，分辨率为0.01pH，并有温度补偿装置；

② 复合电极：附有银参比电极和玻璃电极，银参比电极包在同轴的玻璃电极外，参比电极液靠化学惰性隔膜（例如由聚四氟乙烯或玻璃制成的伸缩式护套）和试样保持在电接通状态；这种电极由电极生产厂装配。

玻璃电极应由生产厂家推荐，采用所需pH值范围的电极（氯丁胶乳的pH值范围为0～14）。

注意：电极在 pH 值在 0～11 之间成线性关系，当 pH 值超过 11 时；可能会产生与钠离子浓度有关的碱性误差。

③ 磁力搅拌器。

④ 电极夹。

(3) 分析步骤 为了减少热和电的滞后效应，应保证试样、电极、冲洗水和缓冲溶液的温度尽可能地相互接近。试样和缓冲溶液的温度不大于 1℃，测定温度应为 23℃±3℃（热带地区为 27℃±3℃），仪器中的温度补偿器应调至实际温度。

① 电极的维护 按厂家的使用说明书维护复合电极，应特别注意下面几点。

a. 如填充孔上装有盖，则应首先移去盖子，然后再从填充孔向电极补加参比电解液。轻轻取出安装的护套，清除掉胶乳沉积物，在护套复位前，让电解液滴出一滴。在校定和测定前，先移去电解液填充孔上的盖子，参比电解液处于大气压下。

b. 电极不用时，应将电极带接头浸泡在电解液中。

② pH 计的校定

a. 启动 pH 计，使电路稳定，按生产厂家的使用说明书校定 pH 计。如果没有使用说明书，则按下面的步骤进行。

b. 选择两种缓冲溶液，一种是 pH 为 7 的标准缓冲溶液（即接近电极零点），另一种是高于或低于第一种约 3 个 pH 值，且与试样的 pH 值相当的标准缓冲溶液。

c. 让缓冲溶液、试样和电极在规定的温度下达到温度平衡，记录该温度，并对 pH 计的温度进行修正，使其与记录的平衡温度相一致。

d. 依次用水和 pH 为 7 的标准缓冲溶液沿着电极的壁从上至下冲洗电极。

e. 将足够体积的同一种缓冲溶液加入大小合适、洁净而干燥的玻璃或惰性塑料容器中，并置于磁力搅拌器的平台上。将电极用电极夹夹好浸入其中时，应保持电极中的参比电解液液面比缓冲溶液液面高 5cm（以防止电极污染）。

启动磁力搅拌器，轻轻搅拌缓冲溶液，待仪器读数稳定后，调节仪器定位调节旋钮，使仪器读数为缓冲溶液的 pH 值。取出电极，并倒出缓冲溶液。

f. 依次用水和另一种标准缓冲溶液（pH 为 4 或 pH 为 9）冲洗电极。然后按步骤 e 所述，将电极浸入一定量所选择的缓冲溶液中，待读数稳定后，调节仪器斜率的旋钮，使仪器读数为缓冲溶液的 pH 值。取出电极，并倒出缓冲溶液。确保电极斜率在 －55.6～－61.5mV/pH 单位，即理论值（23℃时为 －58.57mV/pH 单位）的 95％～103％。如果电极超出这个范围，则按照①规定的步骤进行维护。

③ 试样 pH 值的测定

a. 充分混合试样，以保证其均匀性。

b. 依次用水和试样冲洗电极和测量用容器。取足够量的试样至另一个洁净

而干燥的容器里，将电极浸入其中，轻轻搅拌试样。

待仪器读数稳定后，记录 pH。立即用水冲洗掉电极上的所有胶乳，然后用脱脂棉或滤纸擦干电极。

c. 重新取一份试样，重复上述操作。

如新读数与第一次读数之差不超过 0.1pH，则完成测定。否则应进行全面检查，再重新进行两次测定。

如果要连续进行一系列测定，则要每隔 30min 或更短的时间间隔对 pH 计重新校准一次，校准的频率以逐次检验时发现的变化大小而定。

(4) 结果的计算与表示 计算两次读数的平均值，结果应精确至一位小数。

1.6.2.3 总固体含量测定

(1) 原理 试样在规定的条件下加热干燥至恒定质量，称量加热前后试样的质量以确定总固体含量。

(2) 仪器 实验室常规仪器以及下列仪器。

① 平底皿，无嘴，直径约 60mm。

② 烘箱，可恒温在 70℃±2℃或 105℃±5℃。

③ 真空烘箱，可恒温在 125℃±2℃和气压保持在 20kPa 以下。

④ 分析天平，精度为 0.1mg。

(3) 操作程序 按照以下方法测定。

① 常压加热 常压加热的方法与浓缩天然胶乳的方法一致。

② 减压加热 按与浓缩天然胶乳同样的方法将试样覆盖于平底皿，水平地放入真空烘箱中。缓慢减压，以防止起泡和溅失，在气压低于 20kPa 和 125℃±2℃下干燥 50min，缓慢升压，从烘箱中取出平底皿并置于干燥器中冷却至室温，称量。重复上述干燥步骤，且干燥时间保持 15min，直至两次连续称量之差小于 0.5mg。

(4) 结果的计算与表示 总固体含量（TSC）以质量分数（%）表示，按式(1-121) 计算：

$$\mathrm{TSC}(\%)=\frac{m_1}{m_0}\times 100 \tag{1-121}$$

式中，m_0 为干燥前试样的质量，g；m_1 为干燥后试样的质量，g。

双份平行测定结果之差不应大于 0.2%，然后取平均值。所得结果精确至一位小数。

注意：大量测定表明，减压加热趋于给出稍微偏低的测定值，但偏差不大于 0.1%。

1.6.2.4 凝固物含量测定

在测定阳离子胶乳时，用 5%合成阳性皂溶液代替 5%油酸钾溶液，其余按天然胶乳的凝固物含量测定法测定。

1.6.2.5 黏度的测定

用旋转黏度计测定黏度，即测量浸入胶乳中规定深度的特定转子，在恒速及低切变速率下旋转所产生的力矩。合成胶乳黏度的测定与浓缩天然胶乳黏度的测定方法一致。对未稀释或稀释到所需总固体含量的胶乳均可进行测定。

1.6.2.6 密度测定

(1) 原理 在相同温度下，分别测定同一密度瓶中胶乳和水的质量，据此计算密度。

(2) 仪器

① 密度瓶 容量为 $50cm^3$，磨口玻璃塞，塞中贯通一根毛细管，并配有一个磨口玻璃盖。

② 恒温浴 精确至±0.2℃，可调节到高于或低于室温。

③ 天平 精度为 1mg。

④ 锥形烧瓶 2个锥形烧瓶，容量至少为 200mL，每个烧瓶都配备一个橡胶塞子，胶塞中有一条短的玻璃入口管，入口管在烧瓶外的一端有一个移液球，在烧瓶内的一端则接有一条玻璃管几乎直达瓶底。

(3) 操作程序 在两只 200mL 锥形洗瓶（或自动加液瓶）中分别平缓地加入经 180μm 不锈钢网过滤的胶乳和新煮沸已冷却的水（避免产生气泡），置于 20℃±0.2℃ 的恒温水浴中。称量经洗净烘干的 50mL 比重瓶（精确至 1mg），置于水浴中并浸没至瓶颈，使比重瓶、胶乳和水达到水浴的控制温度，约需 1h。

先将已恒温的胶乳从自动加液瓶中吹出几毫升弃去，然后平缓地将比重瓶装满，塞好瓶塞，再放入恒温水浴中，保持 30min 后取出，迅速用滤纸将瓶擦干称量（精确至 1mg），注意勿使胶乳从毛细管中溢出。

倒空比重瓶，用水洗涤干净后放入恒温水浴中，20min 后用自动加液瓶将已恒温的水加满比重瓶，再放回水浴中保持 5min 后取出，用滤纸迅速将瓶外的水擦干称量（精确至 1mg），注意勿使水从毛细管中溢出。

(4) 结果的计算与表示 胶乳密度按式(1-122) 计算：

$$\rho=\frac{m_L\rho_w}{m_w} \tag{1-122}$$

式中，ρ 为胶乳密度，g/cm^3；m_L 为胶乳质量，g；m_w 为在相同温度下与胶乳同体积水的质量，g；ρ_w 为在 20℃时水的密度（0.9983），g/cm^3。

不同水温下水的密度可参见 GB/T 17821。

1.6.2.7 表面张力的测定

(1) 原理 将悬挂在张力计上的水平细金属丝环浸入被试验的液体中，然后慢慢拉出来。恰好在环离开液体表面之前，所需的力最大。这个力可用扭力天平、感应测量仪或其他适当的测量装置测量。

(2) 试剂

① 蒸馏水（无二氧化碳）或纯度相当的水。

② 甲苯，分析纯。

(3) 仪器

① 张力计（du Nouy 型） 张力计上配备有公称圆周为 60mm 或 40mm（内半径分别相当于 9.55mm 或 6.37mm）的白金或铂-钛合金环，制作金属环的金属丝的半径为 0.185mm。

② 玻璃器皿 玻璃器皿的容量为 50mL，内径至少为 45mm。

③ 恒温浴或其他调温装置 能够将试样温度调节到 23℃±1℃（热带地区为 27℃±1℃）。

温度范围在 20～30℃时，胶乳的温度系数为 0.1mN/(m·℃)。

(4) 校正 用标准砝码或参比液（水或甲苯）仔细地校正张力计的标度，单位为 mN/m。

(5) 操作程序 将干燥而且清净的铂环装在张力计的悬梁上，调整仪器使悬梁上的指针与反射镜上的标线重合。将温度调整到 25℃±2℃的胶乳约 25mL 移入玻璃皿中，用硬滤纸擦去胶乳表面的泡沫放在仪器的可调平台上。然后旋转平台的升降旋钮，使铂环刚刚浸入胶乳的液面，缓缓地旋转旋钮降低平台，同时增加金属丝的扭力，均衡这两种调节，使悬梁保持在平衡的位置，其上的指针与反射镜上的标线重合。当粘着铂环的胶膜接近破裂点时，调节操作更宜缓慢，以确保发生破裂时系统仍处于平衡位置，当铂环离开液面的瞬间读取和记录刻度盘上的最大读数。总共称量四次。如果发生胶膜破裂应重新称量。

(6) 结果的计算与表示 表面张力按式(1-123) 计算：

$$\sigma = MF \tag{1-123}$$

式中，σ 为表面张力，10^{-3}N/m；M 为表面张力计的读数；F 为系数，由式(1-124) 求出。

$$F = 0.7250 + \sqrt{\frac{0.03678M}{R^2} + 0.04534 - \frac{1.679S}{R}} \tag{1-124}$$

其中，S 为铂环金属丝的半径，mm；R 为铂环的平均半径，mm。

1.6.2.8 高速机械稳定性测定

合成胶乳的机械稳定性是以高速搅拌胶乳试样，将形成的凝固物的量作为机械稳定性的反向量度。具体操作程序按浓缩天然胶乳机械稳定度的测定方法进行。

1.6.2.9 丁腈胶乳游离丙烯腈含量测定

丁腈胶乳常常由于脱气不完全而含有少量的游离丙烯腈，丙烯腈为有毒液体，在生产丁腈胶乳时应尽量减少游离丙烯腈量。

(1) 测定方法 称取胶乳 10g，精确至 0.01g，置于 1000mL 蒸馏烧瓶中，

加水至 1/2 体积，装上分液漏斗及冷凝管，用胶塞塞紧，加入 30mL 40%氢氧化钠溶液，用少量水冲洗分液漏斗，关闭漏斗活塞。冷凝管下端插入盛有 50mL 饱和硼酸溶液及 3～4 滴亚甲基蓝-甲基红指示剂的锥形瓶中，通蒸汽蒸馏，直至吸收液由紫色变为绿色。用 0.5mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为紫色。

(2) 结果的计算与表示 游离丙烯腈按式(1-125) 计算：

$$\text{游离丙烯腈}(\%)=\frac{c_B V\times 0.053}{G}\times 100 \tag{1-125}$$

式中，c_B 为盐酸标准溶液浓度，mol/L；V 为盐酸标准溶液用量，mL；G 为胶乳质量，g；0.053 为 1mmol 丙烯腈的克数。

1.6.2.10 丁腈胶乳结合丙烯腈含量测定

(1) 原理 用无水乙醇抽提凝聚物，并干燥至恒重，在催化剂存在下用硫酸加热消解，使丙烯腈中的氮转化成硫酸氢铵，加过量的氢氧化钠溶液蒸馏，蒸出的氨用硼酸溶液吸收，用硫酸标准溶液滴定。

(2) 测定方法 称取 1g 测定总固体后剪碎的试样，精确至 0.0002g，置于凯氏烧瓶中，加入 5.6g 硫酸钾、0.74g 硫酸铜及 0.19g 硒粉，再加入 30mL 硫酸。瓶口插入小漏斗，然后加热保持微沸，直至溶液变成透明且不带黄光的绿色后，再继续沸腾 30min。冷却至室温，小心地加入 20mL 水摇匀。加入沸石，装好分液漏斗及定氮球，定氮球的另一端与冷凝管连接，冷凝管的下端插入盛有 50mL 饱和硼酸溶液及 3～4 滴亚甲基蓝-甲基红指示剂的锥形瓶中。从分液漏斗内加入 40%氢氧化钠溶液 70mL，关闭漏斗活塞。加热蒸馏，直至用酚酞试纸检查馏出液不变色为止（约需 1.5～2h）。取下锥形瓶，用 0.5mol/L 盐酸标准溶液滴定至绿色变为紫色。

(3) 结果的计算与表示 结合丙烯腈按式(1-126) 计算：

$$\text{结合丙烯腈}(\%)=\frac{c_B V\times 0.053}{G}\times 100 \tag{1-126}$$

式中，c_B 为盐酸标准溶液浓度，mol/L；V 为盐酸标准溶液用量，mL；G 为试样质量，g；0.053 为 1mmol 丙烯腈的克数。

参考文献

[1] 约翰 S 迪克著．橡胶技术 配合与性能测试．游长江等译．北京：化学工业出版社，2005.

[2] 约翰 G 萨默著．工程橡胶制品．游长江译．北京：化学工业出版社，2010.

[3] GB/T 15340—2008. 天然、合成生胶取样及其制样方法．

[4] GB/T 17783—1999. 硫化橡胶 样品和试样的制备 化学试验．

[5] SN/T 2541—2010. 进出口天然橡胶检验规程 天然胶乳．

[6] GB/T 4498—1997. 橡胶 灰分的测定．

[7] GB/T 8086—2008. 天然生胶 杂质含量的测定．

[8] GB/T 3510—2006. 未硫化胶 塑性的测定 快速塑性计法.
[9] GB/T 3516—2006. 橡胶 溶剂抽出物的测定.
[10] GB/T 3517—2002. 天然生胶 塑性保持率（PRI）的测定.
[11] GB/T 10013—1999. 天然生胶 加速储存硬化值的测定.
[12] GB/T 3837—2008. 橡胶 总烃含量的测定 热解法.
[13] GB/T 8088—2008. 天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定.
[14] GB/T 14796—1993. 天然生胶颜色指数测定方法.
[15] GB/T 8657—2000. 苯乙烯-丁二烯生胶 皂和有机酸含量的测定.
[16] GB/T 13646—1992. 橡胶中结合苯乙烯含量的测定 分光光度法.
[17] SH/T 1610—2001. 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物.
[18] GB/T 7764—2001. 橡胶鉴定 红外光谱法.
[19] GB/T 16583—2008. 不饱和橡胶中饱和橡胶的鉴定.
[20] GB/T 13460—2008. 再生橡胶.
[21] GB/T 21462—2008. 氯丁二烯橡胶（CR）评价方法.
[22] SH/T 1611—2004. 丙烯腈-丁二烯橡胶（NBR）评价方法.
[23] GB/T 8660—2008. 溶液聚合型丁二烯橡胶（BR）评价方法.
[24] GB/T 15257—2008. 混合调节型氯丁橡胶 CR321、CR322.
[25] SH/T 1157—1997. 丁腈橡胶中结合丙烯腈含量的测定.
[26] SH/T 1050—1991. 合成生胶凝胶含量的测定.
[27] JIS K6226-2—2003. 橡胶和橡胶制品. 用热重量分析法测定硫化橡胶和未硫化化合物的成分. 第 2 部分 丙烯腈丁二烯和卤丁基橡胶.
[28] GB/T 15904—1995. 橡胶中聚异戊二烯含量的测定.
[29] GB/T 15906—1995. 橡胶中丁基橡胶或聚异丁烯含量的测定.
[30] GB/T 1685—2008. 硫化橡胶或热塑性橡胶 在常温和高温下压缩应力松弛的测定.
[31] GB/T 9871—2008. 硫化橡胶或热塑性橡胶 老化性能的测定 拉伸应力松弛试验.
[32] GB/T 15905—1995. 硫化橡胶湿热硫化试验方法.
[33] GB 9871—1988. 硫化橡胶硫化性能的测定 拉伸应力松弛试验.
[34] GB/T 1682—1994. 硫化橡胶低温脆性的测定 单试样法.
[35] GB/T 15256—1994. 硫化橡胶低温脆性的测定 多试样法.
[36] GB/T 3682—2000. 热塑性塑料熔体质量流动速率和体积流动速率的测定.
[37] GB/T 9867—2008. 硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定（旋转辊筒式磨耗机法）.
[38] GB/T 9870—1988. 弹性体动态试验的一般要求.
[39] GB/T 8290—2008. 浓缩天然胶乳 取样.
[40] GB/T 8291—2008. 浓缩天然胶乳 凝块含量（筛余物）的测定.
[41] GB/T 8292—2008. 浓缩天然胶乳 挥发脂肪酸值的测定.
[42] GB/T 8293—2008. 浓缩天然胶乳 残渣含量的测定.
[43] GB/T 8294—2008. 浓缩天然胶乳 硼酸含量的测定.
[44] GB/T 8297—2008. 浓缩天然胶乳 氢氧化钾（KOH）值的测定.
[45] GB/T 8298—2008. 浓缩天然胶乳 总固体含量的测定.
[46] GB/T 8299—2008. 浓缩天然胶乳 干胶含量的测定.
[47] GB/T 8300—2008. 浓缩天然胶乳 碱度的测定.
[48] GB/T 8301—2008. 浓缩天然胶乳 机械稳定度的测定.
[49] SH/T 1149—2006. 合成橡胶胶乳 取样.
[50] SH/T 1501—2001（2009）. 合成胶乳干聚物制备.

[51] SH/T 1156—1999 (2009). 合成橡胶胶乳表面张力的测定.
[52] SH/T 1155—1999 (2009). 合成橡胶胶乳密度的测定.
[53] SH/T 1154—1999. 合成橡胶胶乳总固物含量的测定.
[54] SH/T 1153—1992. 合成胶乳凝固物含量的测定 (1998 年确认).
[55] SH/T 1152—1992. 合成胶乳黏度的测定 (1998 年确认).
[56] SH/T 1151—1992 (2009). 合成胶乳高速机械稳定性的测定 (1998 年确认).
[57] SH/T 1150—1999. 合成橡胶胶乳 pH 值的测定.
[58] GB/T 23655—2009. 配合胶乳硫化程度的测定.
[59] GBT 15223—2008. 塑料 液体树脂 用比重瓶法测定密度.
[60] GB/T 1633—2000. 热塑性塑料维卡软化温度 (VST) 的测定.
[61] 刘植榕, 汤华远, 郑亚丽等. 橡胶工业手册: 第八分册. 北京: 化学工业出版社, 1992.

第2章　硫化橡胶的分析方法

硫化橡胶的分析包括定性分析和定量分析。定性分析是鉴定物质的化学组成，即确定物质由哪些元素、离子和原子团组成；定量分析是测定物质中各组分的含量。硫化橡胶的分析对鉴定产品质量、估计未知橡胶件配方、仿制新产品等都可提供重要信息。硫化橡胶是由橡胶（单种橡胶或多种橡胶并用或橡胶与塑料共混）、骨架材料、补强填充剂、增塑剂、软化剂、硫化体系、防老体系、阻燃剂等构成的复合型高分子材料。因此，对于复杂橡胶件，要靠多种综合分析才能得出准确结论。

2.1　硫化橡胶化学试验用样品的制备

2.1.1　总则

为化学试验所制备的硫化橡胶样品，应注意所取的试验部分能代表所测样品的性质和组成。假如要得出原配方的组成，任何表面喷出物都应并入试验样品中，但是当需要最终的产品组成时，最好用机械方法将喷出物除去。从橡胶制品直接取样，应先将硫化橡胶与其他可能有的成分从制品中分开，例如金属、线绳、扎带、纤维以及其他覆盖的涂膜或覆盖物等。进行分离时，应尽量使用机械方法——刀片、砂轮、锉刀等，并应避免发热。

2.1.2　样品的制备

2.1.2.1　软质硫化橡胶

用剪刀、锉、研磨机或冷冻捣碎机等方法将样品粉碎，并通过孔径约1.7mm的试验筛，或者将样品通过实验室开炼机，在小辊距下冷辊压成厚度不超过0.5mm的薄片。使用研磨机或开炼机制备试样时，注意不要污染样品或使样品过分发热。

2.1.2.2　硬质硫化橡胶

用锉将样品锉成粉末，通过孔径约0.4mm的试验筛，并用磁铁除去粉末中的铁屑。

2.1.2.3　橡胶复合材料

用机械方法不能将橡胶和其他材料分开时，可按以下方法处理。

（1）把样品暴露在相适应的溶剂蒸气中使橡胶溶胀，再将橡胶与其他材料分离。然后在通风橱中将溶胀橡胶中的溶剂完全挥发，并按软质橡胶的方法处理。对于以 NR、SBR 和 BR 为基础的复合材料，二氯甲烷或 1,1,1-三氯乙烷是较合适的溶剂。样品暴露在蒸气中的时间以橡胶与其他材料能分离为限并应尽可能短，以免橡胶中的增塑剂被抽出。

（2）在橡胶以化学键与其他基材结合时，应注意在结合区的橡胶组成，可能与总体材料有很大不同。无论什么情况，取样都应与所要进行的试验相适应。即使基材被清除得很“干净”，但剩下的橡胶组成也可能不只是一种配方，可以用显微镜观察其他材料一系列横断面的方法将该材料的复合层区分开来。然后尽可能小心地打磨或切割成一个含有一种或多种橡胶成分的样品，再逐一进行分析。

在橡胶不能从基材上分离时，可将其切成小块，并通过孔径约为 2mm 的试验筛作为整体进行分析。在这种情况下，橡胶在复合材料中的质量比例可以将该复合材料放在高沸点溶剂中加热分解，并称出处理前后的质量差，但应注意复合材料中的任何有机材料（例如纤维）可能会部分溶解，其结果应该慎重地加以说明。在分析结果的报告中应详细说明所用的分离方法。

2.2 硫化橡胶中溶剂抽出物的测定

2.2.1 抽提方法概述

通过溶剂抽提可从硫化橡胶中除去可溶于各种特殊有机溶剂的所有非橡胶组分。常用的抽提方法有丙酮抽提、氢氧化钾-乙醇抽提、三氯甲烷抽提、快速回流抽提等。

2.2.2 抽提装置

通用型抽提装置的尺寸如图 2-1～图 2-3 所示。图 2-1 的装置是由一个玻璃烧瓶、玻璃抽提杯和锡制冷凝器组成。

2.2.3 丙酮抽提

2.2.3.1 方法概要

丙酮抽提可抽出硫化橡胶中的橡胶用树脂、游离硫、增塑剂、加工助剂、矿物油或石蜡、可溶于丙酮的防老剂和有机促进剂或它们的分解产物和脂肪酸，也能抽出部分的沥青、硫化油、高分子量的烃类和皂类，这些通常称作丙酮抽出物。可用于生胶、未硫化胶、再生胶或 NR、SBR、BR 和 IR 类型的硫化胶制品。丙酮在使用前不超过 10 天内加无水碳酸钾（K_2CO_3）蒸馏，使用馏分沸点在 56～57℃。

2.2.3.2 分析步骤

（1）称取约 2g 已称重的样品置于滤纸中，精确至 0.0001g。若样品为薄片状，用剪刀剪成宽为 3～5mm 的小条。如果抽提期间样品发黏，则务必使邻近

的部分用纸隔开。折叠滤纸，将滤纸放在抽提杯里。在已称重的抽提烧瓶（抽提烧瓶称重前，应在 70℃±5℃下干燥 2h，并在干燥器中冷却至室温）中加 50～75mL 丙酮，将抽提杯装在抽提烧瓶上。

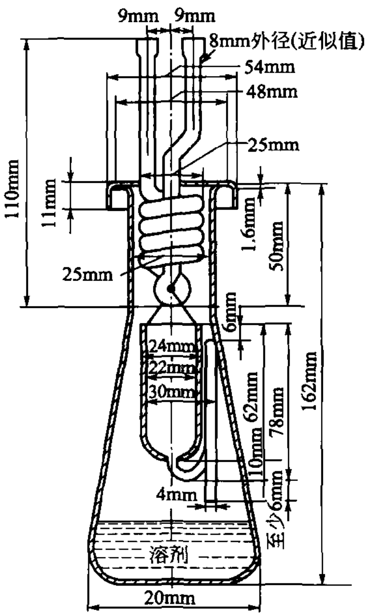


图 2-1　带锡冷凝器的抽提装置

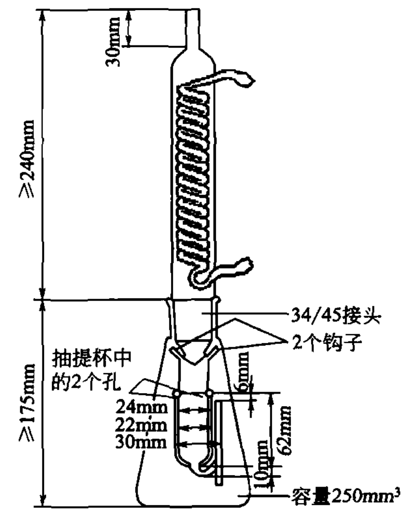
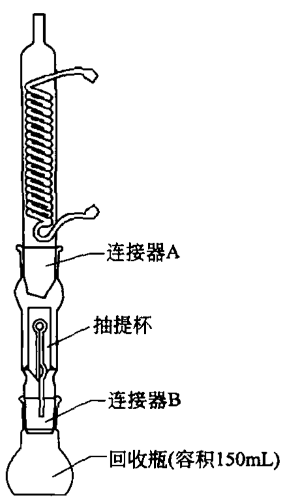


图 2-2　带玻璃冷凝器的抽提装置



抽提杯容积/mL	连接器		回收器容积/mL
	A	B	
15～30	34/35	24/29	150
50～80	45/40	34/35	250

图 2-3　全玻璃抽提装置

（2）将样品连续抽提 16h。抽提时注意控制温度，将虹吸杯从充满溶剂到抽空所需时间控制在 2.5～3.5 min 之间。若橡胶制品的总硫比例超过 10%，则应抽提 72h。应仔细观察抽出物在热和冷时的一切现象。

(3) 在水浴锅上以温和的蒸汽浴并通入过滤空气流蒸去丙酮。为防止抽提物的损失，应正好在最终溶剂痕迹消失前，将烧瓶从蒸汽浴上移开。继续向烧瓶通空气 10min 以除去剩余的溶剂，并在 70℃±5℃的空气浴中干燥 2h。

(4) 在干燥器中冷至室温，并称重。

2.2.3.3 计算

丙酮抽提物的含量以质量分数 X_1 计，按公式(2-1) 计算：

$$X_1(\%)=\frac{A_1}{B_1}\times 100 \tag{2-1}$$

式中，A_1 为抽提物的质量，g；B_1 为样品的质量，g。

2.2.4 三氯甲烷抽提

2.2.4.1 方法概要

三氯甲烷抽提可抽出部分沥青物质，也可以抽出其他物质，如少量橡胶。适用于硫化胶制品被丙酮抽提后再用三氯甲烷抽提所抽出物质质量的测定，但限于 NR、SBR、BR 和 IR 型的硫化胶。

2.2.4.2 分析步骤

(1) 将经丙酮抽提的样品放入抽提杯中，在已称重的抽提烧瓶中加 50～75mL 三氯甲烷，将抽提杯装在抽提烧瓶上。按上述丙酮的抽提速率抽提 4h。若橡胶制品中的总硫含量超过 10%，则应抽提 24h。记录三氯甲烷溶液的颜色。

(2) 在水浴锅上以温和的蒸汽浴并通入过滤空气流以蒸去三氯甲烷。为防止抽提物的损失，应正好在最终溶剂痕迹消失前，将烧瓶从蒸汽浴移开。继续向烧瓶通空气 10min 以除去剩余的溶剂，并在 70℃±5℃的空气浴中干燥 2h。

(3) 在干燥器中冷至室温，并称重。

2.2.4.3 计算

三氯甲烷抽提物的含量以质量分数 X 计，计算公式同丙酮抽提物的含量，按公式(2-1) 计算。

2.2.5 总抽提物

2.2.5.1 方法概要

用丙酮-三氯甲烷混合溶剂（32＋68，体积比）抽提橡胶制品，至少抽提 8h，所抽出的物质即为总抽出物。总抽出物也近似等于丙酮抽出物和三氯甲烷抽出物的总和。仅适用于 NR、SBR、BR 和 IR 的硫化胶制品。

2.2.5.2 分析步骤

(1) 称约 2g（精确至 0.0001g）样品置于滤纸中。如样品为薄片状，则应剪成宽 3～5mm 的小条。抽提期间若样品发黏，则应用纸把相连部分隔离。折叠滤纸，并把它放在抽提杯中。在已称重的抽提烧瓶（抽提烧瓶称重前，应在

70℃±5℃下干燥2h，并在干燥器中冷却至室温）中加50～75mL丙酮-三氯甲烷混合溶剂（32+68，体积比）。将抽提杯装在抽提烧瓶上。处理过量的溶剂混合物应特别小心，因丙酮-三氯甲烷混合溶剂可以和碱反应形成爆炸性的混合物。

（2）将样品连续抽提16h，抽提时注意控制温度，将虹吸杯从充满溶剂到抽空所需的时间控制在2.5～3.5min之间。若橡胶制品中的总硫含量超过10%，则应抽提72h。应仔细观察抽出物在热和冷时的一切现象。如果颜色为黑色，就要进行三氯甲烷抽提，并将该值与所得结果相加作为总抽提物。

（3）在水浴锅上，用温和的蒸汽浴蒸干溶剂以防止沸腾。为防止抽提物的损失，应正好在最终溶剂痕迹消失前，将烧瓶从蒸汽浴移开。继续向烧瓶中通空气10min，除去剩余的溶剂，并在70℃±5℃的空气浴中干燥2h。

（4）在干燥器中冷却至室温后称重。

2.2.5.3 计算

总抽提物含量以质量分数 X 计，计算公式同丙酮抽提物的含量，按公式（2-1）计算。

2.2.6 氢氧化钾-乙醇抽提

2.2.6.1 方法概要

对预先被丙酮和三氯甲烷抽提过的橡胶制品进行氢氧化钾-乙醇抽提物的测定，适用于NR、SBR、BR和IR的硫化胶制品。

2.2.6.2 分析步骤

（1）$c(\mathrm{KOH})=1\mathrm{mol/L}$ 的氢氧化钾-乙醇溶液的制备：在无水乙醇中溶解所需量的氢氧化钾（KOH）。无水乙醇净化方法：在3mL的水中溶解1.5g硝酸银（$AgNO_3$），并把它加于1L的乙醇中。溶解3g氢氧化钾（KOH）于尽可能少的热水中，冷却后加于硝酸银（$AgNO_3$）溶液中，并充分振荡，让溶液停放至少24h。过滤并蒸馏。

（2）将经丙酮和三氯甲烷抽提或者总抽提后保留的样品，在其还带溶剂时从包裹它的材料中移出。在70℃±5℃下干燥以除去溶剂。

（3）将样品转移到200mL锥形瓶中。加50mL氢氧化钾-乙醇溶液。装上回流冷凝器后，回流4h。硬橡胶应继续加热16h以上。

（4）过滤。滤液用250mL烧杯接收，用沸腾乙醇洗涤两次，每次用量为25mL；再用沸水洗三次，每次用量为25mL；蒸发滤液至恰好至干。用约75mL的水把干燥的滤渣转移到分液漏斗中。用稀盐酸溶液（1+3，体积比）酸化至刚果红试纸变色。

（5）用25mL的乙醚进行萃取，重复该步骤，直至乙醚萃取液无色为止。合并乙醚萃取液，并彻底用水洗涤至无酸为止（通常洗涤两次就足够了）。

（6）用一个预先洗过的脱脂棉孔塞过滤乙醚萃取液。滤液收集在已被称量的

烧瓶中，并用乙醚洗涤分液漏斗和棉孔塞。在蒸汽浴上以温和的过滤气流蒸发乙醚以防沸腾。在溶剂最终痕迹消失前将烧瓶从蒸汽浴上移开。并继续通空气 10min，在 100℃±5℃下干燥烧瓶至恒重。冷却并称重。

2.2.6.3 计算

氢氧化钾-乙醇抽出物的含量以质量分数 X 计，计算公式同丙酮抽提物的含量，按公式(2-1) 计算。

2.2.7 未皂化丙酮抽出物

2.2.7.1 方法概要

测定橡胶制品丙酮抽出物中不能被氢氧化钾-乙醇溶液皂化的未皂化丙酮抽出物。

2.2.7.2 分析步骤

(1) 在约 2g 试样得到的丙酮抽提物中加入 50mL c(KOH)=1mol/L 的氢氧化钾-乙醇溶液，回流 2h。除去溶剂，并蒸发至干。

(2) 用约 100mL 的水将蒸干物转移至分液漏斗中。用 25mL 的乙醚萃取。彻底分层后收集水层。用新鲜的乙醚继续萃取水层，包括冲洗原先烧瓶的一部分，直到全部未皂化物质被除去为止。通常要求洗 4 次。合并乙醚层，并用水洗涤，直至洗涤液不呈碱性为止。用酚酞指示剂溶液（称取 0.5g 酚酞溶解于 100mL 乙醇中）检验。

(3) 转移乙醚层至已称重的烧瓶中。并在蒸汽浴上以温和的过滤气流蒸干乙醚以防沸腾。乙醚蒸干后，继续通空气流 5min，在 100℃±5℃下干燥萃取物至恒重，并称重。

2.2.7.3 计算

未皂化丙酮抽出物的含量以质量分数 X 计，计算公式同丙酮抽提物的含量，按公式(2-1) 计算。

2.2.8 石蜡烃

2.2.8.1 方法概要

测定未皂化的丙酮抽出物中所含石蜡烃含量。石蜡烃是不皂化的丙酮抽出物中可用无水乙醇抽提的部分，它可用盐和冰的混合物冷却至−5℃而与乙醇溶液分离。

2.2.8.2 分析步骤

(1) 加 50mL 无水乙醇于未皂化丙酮抽出物中，并在蒸汽浴上加热 30min。把烧瓶放于−5℃的冰盐混合物中至少 1h。用缓缓抽气的方法，在滤纸上滤掉石蜡烃，但漏斗应被−5℃或−5℃以下的冰盐混合物所保护。用不超过−5℃的 95%乙醇洗涤沉淀物，保留滤液和洗涤液。

(2) 用热的三氯甲烷溶解滤纸上的沉淀。溶液收集于已称重的100～150mL烧杯中。用热的三氯甲烷洗涤烧瓶，并把洗液合于烧杯的溶液中，以便洗下黏附于烧瓶壁的任何不溶物。在蒸汽浴上蒸发溶剂。在溶剂基本蒸发后用温和的过滤气流通过残余物5min。在100℃±5℃下干燥至恒重，并称重。

2.2.8.3 计算

石蜡烃的含量以质量分数 X_2 计，按公式(2-2) 计算：

$$X_2(\%)=\frac{A_2}{B_2}\times 100 \tag{2-2}$$

式中，A_2 为石蜡烃的质量，g；B_2 为样品的质量，g。

2.2.9 矿物油

2.2.9.1 方法概要

测定橡胶制品丙酮抽出物中矿物油含量。橡胶制品中的矿物油是饱和烃，是不皂化丙酮抽出物的一部分，它可溶于－5℃的无水乙醇和四氯化碳中，但不受浓硫酸的腐蚀。

2.2.9.2 分析步骤

为防止沸腾，用温和的过滤气流蒸发由石蜡烃测定所得的乙醇溶液。加25mL四氯化碳，并转移至分液漏斗中，用硫酸振荡，弃去带色的酸，再用新鲜的硫酸重复振荡。排出，直至不带色为止。弃去所有的硫酸后，加一部分水和足够的乙醚，在水层上面形成乙醚-四氯化碳层。用水重复洗涤，直至所有痕迹量的酸被除去。这可用甲基红指示剂鉴定水层颜色来鉴别。转移乙醚-四氯化碳层于已称重的烧瓶中，并在蒸汽浴上蒸发溶剂。为防止沸腾，可用一过滤气流，在最终溶剂痕迹临消失前，将其从蒸汽浴上移开。继续通空气10min。在100℃±5℃的空气浴中干燥至恒重。冷却，称重。

2.2.9.3 计算

矿物油的含量以质量分数 X_3 计，按公式(2-3) 计算：

$$X_3(\%)=\frac{A_3}{B_3}\times 100 \tag{2-3}$$

式中，A_3 为残余物的质量，g；B_3 为样品的质量，g。

2.2.10 快速回流抽提

2.2.10.1 方法概要

用特殊的溶剂以快速回流抽提法测定硫化橡胶制品中可抽提物质的量，或是要做进一步分析的橡胶制品中可抽提物质的量。仅适用于NR、SBR、BR、IR和IIR的硫化胶制品。所得的数据不一定等于丙酮抽提、三氯甲烷抽提及连续抽提的总抽提物所获得的数值。

结合态抽提物是用丁酮快速回流抽提而抽提出的结合态物质，包括部分沥青物质、硫化油、高分子量烃和未与橡胶结合的皂。丙酮快速回流抽提不能抽提出结合态的物质。

全抽提物是用丁酮快速回流抽提硫化胶制品而抽提出的所有可溶于溶剂且未与橡胶化学结合的有机物质。它包括用于橡胶的树脂、游离硫、增塑剂、加工助剂、防老剂和有机促进剂或它们的分解产物、沥青物质、脂肪酸、皂和部分硫化油。

游离态抽提物是用丙酮快速回流抽提硫化胶制品而抽提出的大部分溶于溶剂且未与橡胶结合的有机物质。它包括用于橡胶的树脂、游离硫、增塑剂、加工助剂、防老剂和有机促进剂或它们的分解产物和脂肪酸，以及部分沥青、硫化油、高分子量烃和皂。

2.2.10.2 分析步骤

将样品研磨成厚度不超过 0.75mm 的均匀试片，将 90～110mg 重的样品切成许多不同形状的小块，并准确称量至 0.1mg。对于全抽提，每个样品加 25mL 丁酮；对于游离抽提，每个样品加 25mL 丙酮，样品数不超过 6 个，将溶剂和样品加到 250mL 锥形瓶中，接上冷凝器，回流 60min。取下锥形瓶并从水浴上移开，用 100 目（150μm）的滤网过滤，回收抽提的试样（滤网上的小颗粒表示样品损失的部分）。用纸巾缓缓地吸干抽提液，以除去过量溶剂。在 105℃下干燥试样 15min。冷却试样 10min，并准确称重至 0.1mg。

2.2.10.3 结果的计算与表示

（1）硫化胶中全抽提物含量以质量分数 x_1 计，按公式(2-4)计算：

$$x_1(\%)=\frac{m_1}{m_2}\times 100 \tag{2-4}$$

式中，m_1 为用丁酮抽提所损失的质量，g；m_2 为样品的质量，g。

（2）硫化胶中游离态抽提物含量以质量分数 x_2 计，按公式(2-5)计算：

$$x_2(\%)=\frac{m_3}{m_4}\times 100 \tag{2-5}$$

式中，m_3 为用丙酮抽提所损失的质量，g；m_4 为样品的质量，g。

（3）硫化胶中结合态抽提物的含量以质量分数 x_3 计，按公式(2-6)计算：

$$x_3(\%)=m_5-m_6 \tag{2-6}$$

式中，m_5 为全抽提物的质量分数，%；m_6 为游离抽提物的质量分数，%。

2.3 灰分和无机填料含量的测定

2.3.1 灰分仲裁法

2.3.1.1 方法概要

将样品放在坩埚中，在 550℃±25℃的马弗炉中灰化。根据坩埚中残渣的量

计算灰分含量。

2.3.1.2 分析步骤

① 称取约1g样品，精确至0.0001g，置于经灼烧并称重过的坩埚（容积约50mL）中。

② 低温灰化后，调节马弗炉的温度至550℃±25℃。把坩埚放入炉中，立即关紧炉门，1h内不能打开。1h后打开炉门3～5cm。继续加热30min或直至所有含碳物质烧尽。

若需进行灰分仲裁实验，将校正过的热电偶置于大约在炉腔几何中心的位置来测定温度。炉温应调节在特定范围内，炉中每次不应放置两个以上坩埚，并且它们应直接放置在热电偶下面。

③ 从炉中取出坩埚。在干燥器中冷却，称重。

2.3.1.3 计算

灰分含量以质量分数D计，按公式(2-7)计算：

$$D(\%)=\frac{A-B}{C}\times 100 \tag{2-7}$$

式中，A为灰分加坩埚的质量，g；B为坩埚的质量，g；C为样品的质量，g。

2.3.2 干法灰分法

2.3.2.1 方法概要

在没有马弗炉的情况下测定橡胶制品中的灰分。称取一定量的样品，放在已恒重的坩埚中，用气体燃烧器使其慢慢炭化，最后充分加热至所有含碳物质烧尽。根据坩埚的残渣量计算灰分含量。

2.3.2.2 分析步骤

称取约1g样品，精确至0.0001g，放入灼烧并恒重的坩埚中。将坩埚放在石棉板的孔上，用小火加热直至赶尽挥发的裂解产物。当样品被炭化完全后，逐渐加大火焰使含碳物质烧尽。最后把坩埚放在代替带孔石棉板的泥三角上加热。任何时候样品不允许着火，否则应报废。加热直至所有碳物质烧尽。在干燥器中冷却坩埚，称重。

2.3.2.3 计算

灰分含量以质量分数D计，计算方法同灰分仲裁法，按公式(2-7)计算。

2.3.3 硫酸盐法测定灰分含量

2.3.3.1 方法概要

已知重量的样品放在已恒重的坩埚中，在有硫酸存在下加热。用小火加热至炭化完全，赶尽硫酸。用强火焰或在马弗炉中烧尽含碳化合物。含卤素橡胶灰分

的测定只能用此方法。

2.3.3.2 分析步骤

① 称取1g胶样，精确至0.0001g，切成小片，放在灼烧已恒重的坩埚中。在容积30cm³的坩埚中加5mL硫酸，使所有胶样润湿。

② 将坩埚放在三脚架上，用小火小心加热。若发现过度膨胀或起泡现象，则将火焰移开使反应温和，然后继续加热。逐步加快加热速度，直至赶尽所有的硫酸。加热时应调节加热速率，使坩埚内物质没有飞溅和损失。

③ 在950～980℃的马弗炉中加热约1h，以烧尽含碳物质。

④ 坩埚在干燥器中冷却并称重。

2.3.3.3 计算

灰分含量以质量分数D计，计算方法同灰分仲裁法，按公式(2-7) 计算。

2.3.4 无机填料含量的测定

橡胶制品中的填料是指除加到制品中的游离硫和炭黑以外的其他无机物质。若不存在灰化温度下分解的物质，则无机填料的近似量可用鉴定灰分的方法来测定。当样品中存在550℃时可分解的碳酸盐、黏土或在该温度下将失去水分的硅酸盐时，灰分仲裁法测定的灰分含量就不是非常准确。对于含有卤素的橡胶，当与锌或其他金属化合物形成挥发性的卤化物时，测定结果也不准确。含卤素橡胶灰分的测定只能用硫酸盐法测定灰分含量。干法灰分法因缺少温度控制，测定的填料含量不如使用马弗炉的灰分仲裁法准确。

2.3.4.1 二氧化硅和不溶性物质含量测定

(1) 分析步骤 用10mL盐酸溶液（1+1，体积比）溶解灰分样品，将坩埚彻底冲洗干净，稀释至100mL，把皿蒸发至干。在110℃下干燥1h。用10mL盐酸溶液（1+1，体积比）和3滴硝酸溶液润湿，在蒸汽浴上消化15min。加100mL水，煮沸，过滤，用热水洗涤。将沉淀物转移至瓷坩埚中，干燥，灼烧。将滤液保留供测定氧化铅用。称重，测定二氧化硅和不溶性物质的量。若残渣量可达到测定二氧化硅含量所需样品量，则将其转移到铂坩埚中，加2～3mL氢氟酸和几滴硫酸，蒸发至干，在低炽热温度下小心灼烧，失去的质量就是二氧化硅的量。

(2) 结果的计算与表示 二氧化硅和不溶性物质的含量以质量分数F计，二氧化硅含量以质量分数H计，分别按公式(2-8) 和式(2-9) 计算：

$$F(\%)=\frac{A-B}{C}\times 100 \tag{2-8}$$

$$H(\%)=\frac{(A-B)-(D-E)}{C}\times 100 \tag{2-9}$$

式中，A为灼烧后残渣和瓷坩埚的质量，g；B为瓷坩埚的质量，g；C为原样品的质量，g；D为经氢氟酸处理、灼烧后残渣和铂坩埚的质量，g；E为铂坩

埚的质量，g。

2.3.4.2 氧化铅的含量测定

(1) 分析步骤 用氨水中和测定二氧化硅和不溶性物质时得到的滤液，加1mL盐酸溶液（1+1，体积比），迅速地向溶液中通入硫化氢气体，将溶液稀释至50～100mL。继续通入硫化氢气体直至沉淀完全，过滤，并用硫化氢饱和溶液洗涤。将滤液保留供测定氧化铝和三氧化二铁用。若存在锑，在该条件下它将被沉淀；锌也能被沉淀，但两者都不干扰铅的测定。将硫化铅（PbS）沉淀溶解在硝酸溶液（1+1，体积比）中，煮沸至完全溶解。若存在锑，在该步骤中不溶解。过滤、冷却滤液。加10mL硫酸，蒸发至出现硫酸白色浓烟，冷却，用50mL水稀释，加等体积的乙醇（95%），停放过夜。用已恒重的古氏坩埚过滤，用乙醇（50%）洗涤，在105℃下干燥，称重。

(2) 结果的计算与表示 氧化铅含量以质量分数D计，按公式(2-10)计算：

$$D(\%)=\frac{0.736(A-B)}{C}\times 100 \tag{2-10}$$

式中，A为坩埚和硫酸铅的质量，g；B为坩埚的质量，g；C为原样品的质量，g；0.736为$PbSO_4$转化为PbO的换算系数。

2.3.4.3 铁和铝的氧化物（R_2O_3）含量的测定

(1) 分析步骤 煮沸过滤硫化铅沉淀所得的滤液，以除去硫化氢，将溶液体积调节至100～150mL。加几滴硝酸，煮沸，在点滴板上用铁氰化钾指示剂测试亚铁盐，若存在亚铁盐，继续加硝酸，重复上述操作，直至所有的亚铁离子被氧化。加5g氯化铵固体，加氨水至1g/L甲基红指示剂溶液（称取0.1g甲基红，溶于95%的乙醇，稀释至100mL）变成稳定的黄色，但不要过量。加热至沸腾，煮沸5min。静置，过滤，用氯化铵溶液（20g/L）洗涤，若沉淀量较大，可使用水泵抽滤。将滤液保留供测定氧化钙用。在低温下炭化，在空气中灼烧。

(2) 结果的计算与表示 铁和铝的氧化物（R_2O_3）含量以质量分数D计，按公式(2-11)计算：

$$D(\%)=\frac{A-B}{C}\times 100 \tag{2-11}$$

式中，A为坩埚和R_2O_3($Fe_2O_3+Al_2O_3$)的质量，g；B为坩埚的质量，g；C为原样品的质量，g。

若有需要，R_2O_3残渣中的铁含量可用焦硫酸钾（$K_2S_2O_7$）熔融法来测定。把熔融物溶解在硫酸溶液（1+5，体积比）中，用锌汞齐还原，用高锰酸钾标准滴定溶液（0.1mol/L）滴定。

2.3.4.4 氧化钙含量的测定

(1) 分析步骤

① 如不存在可溶于酸的钡盐，稀释测定R_2O_3所得到的滤液至200mL，加

甲基红指示剂，用硫酸溶液（1+36，体积比）中和至指示剂变红，加25mL甲酸混合溶液［将200mL甲酸（密度为1.22g/cm^3）、770mL水和30mL氨水混合在一起］。

② 如有溶于酸的钡盐存在，按以下方法除去钡：把测定R_2O_3所得的滤液稀释至200mL，用盐酸（1+1，体积比）中和，过量10mL，加热至沸腾；加过量硫酸溶液（1+36，体积比）以沉淀钡，但要避免过量过多的硫酸溶液，加热至沉淀物沉降；按沉淀的完全程度，至少加热2h或直到沉淀能过滤。过滤，洗涤，弃去沉淀。浓缩滤液至200mL，用氨水中和，甲基红作指示剂。用硫酸溶液（1+36，体积比）中和，加25mL的甲酸混合溶液。

③ 把测定R_2O_3时保留的滤液加热至60℃，通入硫化氢气体约20min以除去锌。在60℃加热1h，过滤，用甲酸洗液（稀释30mL的甲酸混合溶液至1L，通H_2S气体使之饱和）洗涤。在碱性溶液中用硫酸铵以测试除去锌的完全程度。若有必要则再过滤。用盐酸溶液（1+1，体积比）调节滤液至刚显酸性，蒸发至150mL过滤以除去硫。加甲基红指示剂，加热到50℃，用氨水中和，多加1mL氨水。用草酸溶液（每升含2g草酸铵和1g草酸）调节溶液至刚显酸性，再多加12mL，激烈搅拌下煮沸2min。加约50mL的饱和草酸铵溶液，若溶液仍显酸性则要多加。稀释溶液至250～300mL，煮沸2min，在蒸汽浴上消解1h。冷却，过滤，用草酸溶液洗涤。

④ 将沉淀物溶解在50mL温盐酸溶液（1+3，体积比）中，按以上步骤再次沉淀，把滤液和洗液与第一次的滤液和洗液合并。保存所有滤液和洗液以备测定氧化镁使用。再沉淀所用的草酸和草酸铵的量可以是第一次沉淀所用量的二分之一或四分之一。

⑤ 若用容量法测定氧化钙（CaO），则最后用水洗涤草酸钙沉淀（CaC_2O_4）。用热的硫酸溶液（1+5，体积比）将沉淀物从滤纸上溶解下来，用高锰酸钾标准滴定溶液［$c(1/5\ KMnO_4)=0.1mol/L$］趁热滴定，最后将滤纸放入混合溶液，迅速完成滴定。用一个多孔玻璃坩埚代替滤纸更方便。

⑥ 若用重量分析法来测定氧化钙，则要干燥、灼烧加盖瓷坩埚中的沉淀。灼烧温度是1000～1200℃。

(2) 结果的计算与表示 氧化钙的含量以质量分数E计，按式(2-12)和式(2-13)计算。

① 容量法

$$E(\%)=\frac{0.028AN}{C}\times 100 \tag{2-12}$$

式中，A为高锰酸钾标准滴定溶液的体积，mL；N为高锰酸钾标准滴定溶液的浓度，mol/L；C为原样品的质量，g；0.028为每毫升$c(1/5\ KMnO_4)=0.1mol/L$高锰酸钾标准滴定溶液相当于CaO的质量，g。

② 重量法

$$E(\%)=\frac{A-D}{C}\times 100 \tag{2-13}$$

式中，A 为沉淀和坩埚的质量，g；D 为坩埚的质量，g；C 为原样品的质量，g。

2.3.4.5 氧化镁含量的测定

(1) 分析步骤

① 将测定钙的滤液和洗液蒸发至干，加 50mL 盐酸溶液，盖上盖，保持温热直至放出气体减弱下来。打开盖，蒸发至干，要避免飞溅。在加热板上将残余物加热 2～3h，条件允许可放置过夜。将残渣溶解在 100mL 水中，用盐酸酸化，加 25mL 磷酸铵溶液（100g/L，在水中溶解 100g 磷酸氢二铵，稀释至 1L）。冷却至 15℃（用冰浴更好），在不断搅拌下，慢慢用氨水中和，用甲基红作指示剂，再加 10mL 过量的氨水。静置过夜，不转移沉淀进行过滤，用氨水（1＋14，体积比）洗涤。

② 在装沉淀的烧杯中，加温热的盐酸溶液（1＋3，体积比），将沉淀物溶解，稀释至 100mL，加 5mL 磷酸铵溶液。不断搅拌下用氨水缓慢中和，再多加 5mL 过量的氨水，至少停放 4h。用滤纸过滤。滤纸应不容易受碱性磷酸盐灼烧的影响。在低温下炭化以防滤纸着火。在 1000～1200℃灼烧焦磷酸镁（$Mg_2P_2O_7$）60min，称重。

(2) 结果的计算与表示 氧化镁的含量以质量分数 D 计，按式(2-14)计算：

$$D(\%)=\frac{0.3621(A-B)}{C}\times 100 \tag{2-14}$$

式中，A 为坩埚和沉淀的质量，g；B 为坩埚的质量，g；C 为原样品的质量，g；0.3621 为 $Mg_2P_2O_7$ 折算成 MgO 的换算系数。

2.3.4.6 氧化锌含量的测定

(1) 方法概要 灰化样品，再将灰分溶解在盐酸中。加入铝和氟化物使钙和镁作为六氟化铝盐形式沉淀下来。氟化物络合铁、钛和过量的铝。若存在大量的铁，可进一步用 2,4-戊二酮来掩蔽。调节 pH 值为 4.5，用 EDTA 滴定锌。

(2) 分析步骤

① 称取约 1g 样品，精确至 0.0001g，置于 50mL 瓷坩埚中。若样品中不含 CR 或其他含卤素的橡胶，则按灰分仲裁法或干法灰分法灰化样品。若是含卤素橡胶要按硫酸盐法灰化样品。

② 冷却坩埚，用水将灰分转移到 250mL 的烧杯中，加 5mL 盐酸到坩埚中，在加热板上加热至刚沸。把洗涤液倒入烧杯，用 5mL 盐酸再一次冲洗坩埚，把洗涤液再倒入烧杯，不要过滤此溶液。然后加 10mL 盐酸到烧杯中，用玻璃棒打碎大的灰块，把溶液蒸发至 10mL。若存在大量沉淀，可能发生碰撞和飞溅。在沸腾前持续搅拌溶液可减少上述飞溅及碰撞，将溶液转移到 100mL 容量瓶中，

用水稀释至刻度。

③ 按估计氧化锌的含量选择合适的试液量，见表2-1，把试液转移到250mL容量瓶中。取样前要很好地处理混合溶液和悬浮的固体。

表2-1 试液量选取

估计氧化锌的含量(质量分数)/%	试液量/mL	所使用滴定管的容量/mL
0～3	25	10
3～8	10	10
>8	10	50

④ 不存在铅。稀释试液至25mL，加1mL盐酸溶液、2mL氯化铝溶液[$c(AlCl_3)=0.1mol/L$]、5mL氯化镁溶液[$c(MgCl_2)=0.1mol/L$]、10mL氟化铵溶液[$c(NH_4F)=3mol/L$]和一滴甲基橙指示剂（1g/L）。加氨水至甲基橙指示剂呈纯黄色，再加0.5mL以上氨水。若已知样品中锌和钙的含量高，则煮沸30s，再冷却至室温，加10mL缓冲溶液（称取60g乙酸和77g乙酸铵，溶解于水中，用水稀释至1L）、60mL丙酮和5滴双硫腙指示剂溶液（称取0.01g双硫腙，溶解于10mL丙酮中），若铁的含量等于或大于锌的含量，则加5mL 2,4-戊二酮溶液（在90mL丙酮中溶解10mL的2,4-戊二酮）。通过表2-1选择合适的滴定管，用EDTA标准滴定溶液[$c(EDTA)=0.01mol/L$]滴定至黄绿色为终点。

⑤ 存在铅。将试液稀释至25mL，加2mL氯化铝溶液、10mL氟化铵溶液，加一滴甲基橙指示剂溶液。加氨水直至甲基橙指示剂变成橙黄色，加1mL盐酸溶液，加热至沸腾。冷却。加氨水直至甲基橙指示剂变成黄色。按步骤④继续操作。滴定前在冰水浴中冷却该溶液。然后滴定冷的溶液。

(3) 结果的计算与表示

① 标定

$$C=\frac{W}{V_1\times 40} \tag{2-15}$$

② 计算

$$[ZnO](\%)=\frac{V_2C\times 100\times 100}{SA} \tag{2-16}$$

式中，C为EDTA标准滴定溶液的浓度，g/mL；W为氧化锌的质量，g；V_1为滴定氧化锌所消耗的EDTA标准滴定溶液的体积，mL；V_2为滴定试样所消耗EDTA标准滴定溶液的体积，mL；S为样品的质量，g；A为每次所取试液的体积，mL。

2.3.4.7 总钡含量的测定（以硫酸钡形式计算）

(1) 分析步骤 在50mL坩埚中加入灰化样品。加5g碳酸钠和硝酸钠混合物熔融样品。在熔融期间要很好地搅拌。冷却坩埚，把坩埚放在装有125mL水的400mL烧杯中，在蒸汽平板上或蒸汽浴上消解过夜。过滤，用热的碳酸钠溶

液（50g Na_2CO_3/L）仔细地洗涤残渣。用热水把残渣洗入原烧杯中，用盐酸溶液把残渣和滤纸上的痕迹溶解在烧杯中。在蒸汽浴上加热熔解，过滤并用热水彻底洗涤沉淀。用氨水（2+3，体积比）和盐酸（1+1，体积比）调节酸度至每100mL溶液中存在4～5mL的过量盐酸溶液（1+1，体积比）。冷却，通入硫化氢气体至饱和，当硫化铅沉淀后，过滤到400mL烧杯中，彻底洗涤。溶液的总体积不应超过200mL。用硫酸溶液（1+16，体积比）沉淀钡，以通常测定硫的方法处理硫酸钡沉淀。本方法所测定的硫酸钡含量通常要比初始工业硫酸钡的含量低，若碳酸钡（$BaCO_3$）存在，则要修正硫酸钡的值。

(2) 结果的计算与表示 总钡（以 $BaSO_4$ 计）含量以质量分数 D 计，修正后硫酸钡含量以质量分数 E 计，分别按公式(2-17)、式(2-18) 计算：

$$D(\%)=66\times\frac{A}{B}\times100 \tag{2-17}$$

$$E=D-C \tag{2-18}$$

式中，A 为硫酸钡的质量，g；B 为样品的质量，g；C 为按 $BaSO_4$ 计算的 $BaCO_3$ 质量分数。

2.3.4.8 碳酸钡含量的测定

(1) 分析步骤 将1g样品（精确至0.0001g）放在瓷舟中，把它放入燃烧管，向管中通入 CO_2。在管子中灰化样品。灼烧后在二氧化碳气流中冷却，取出瓷舟，在玛瑙研钵中仔细捣碎残渣，将残渣转移到250mL烧杯中，加5～10g碳酸铵、15～20mL氨水和约50mL水，将混合物煮沸20min，过滤，彻底洗涤沉淀物以除去所有可溶性硫酸盐。再将滤纸上残渣洗入原烧杯中，加入约10mL冰醋酸，用水调至总体积约100mL。加热至沸。用前面所述同一张滤纸过滤，通入硫化氢气体使铅沉淀。过滤，洗涤，弃去沉淀。用硫酸溶液（1+16，体积比）沉淀钡，按常用方法测定。

(2) 结果的计算与表示 碳酸钡的含量以质量分数 D 计，相当于碳酸钡的硫酸钡含量以质量分数 E 计，分别按公式(2-19)、式(2-20) 计算：

$$D(\%)=\frac{0.8458A}{B}\times100 \tag{2-19}$$

$$E(\%)=\frac{A}{B}\times100 \tag{2-20}$$

式中，A 为硫酸钡的质量，g；B 为样品的质量，g。

2.3.4.9 总锑含量（以 Sb_2S_3 计）

(1) 溴酸钾标准滴定溶液［$c(1/6KBrO_3)=0.1mol/L$］的配制

① 称取约2.79g溴酸钾（$KBrO_3$）溶于1L水中。

② 用三氧化二砷（As_2O_3）基准试剂标定：将0.1～0.2g三氧化二砷（As_2O_3）溶解在氢氧化钾溶液中，用盐酸溶液中和后再过量15mL。稀释至100mL，温热至60℃，用溴酸钾标准滴定溶液滴定，加2滴甲基红溶液

(0.2%)作指示剂。当指示剂褪色时，慢慢滴加溴酸钾标准滴定溶液。根据需要可增加指示剂的量，达到终点时溶液变成无色。再多加一滴指示剂应立即被褪色。

与1mL溴酸钾标准滴定溶液相当的锑的克数用 T 表示，按公式(2-21)计算：

$$T=\frac{A}{B}\times 1.23 \tag{2-21}$$

式中，A 为三氧化二砷的质量，g；B 为溴酸钾标准滴定溶液的体积，mL。

注：已知纯度的溴酸钾可以用作制备此溶液的基准物。溴酸钾固体和溶液都非常稳定，若用溴酸钾作为基准物，1mL 溴酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6\ KBrO_3)=0.1mol/L$] 相当于 0.006089g 锑。

(2) 淀粉碘酸钾试纸的制备 称取 2g 淀粉（精确至 0.0001g），加 100mL 水，加热溶解；溶解后加入 5mL 碘酸钾溶液（0.2g 溶于 5mL 水中）。用该溶液浸渍滤纸。

(3) 分析步骤

① 当定性试验证实存在锑时，称取 0.5g 样品（精确至 0.0001g），放入长颈烧瓶中，加 25mL 硫酸溶液和 10～12g 硫酸钾，在长颈烧瓶口放一漏斗，加热至溶液呈无色。

② 冷却，洗涤漏斗，用水将溶液稀释至 100mL，将溶液转移至 400mL 烧杯中，用热水稀释至 250mL，通硫化氢气体沉淀锑，过滤，将沉淀转移到长颈烧瓶中。加 15mL 硫酸溶液和 10～12g 硫酸钾，重复上述操作，加热至溶液呈无色。

③ 洗涤漏斗，稀释溶液至 100mL，加 1～2g 亚硫酸钠，煮沸直至所有二氧化硫（SO_2）被赶出。这可用淀粉碘酸钾试纸不呈蓝色来指示。加 25mL 的盐酸溶液，稀释至 200mL，调节温度至约 60℃，加 2 滴 0.2% 的甲基红溶液，用 0.1mol/L 溴酸钾标准滴定溶液滴定至溶液无色。

④ 当指示剂开始褪色时，缓慢滴加溴酸钾标准滴定溶液。根据需要可加一滴指示剂。在终点时所滴加的指示剂应变成无色。若不存在铁，则不需要用硫化氢气体沉淀锑，可省略在长颈烧瓶中的第二次加热。

(4) 结果的计算与表示 锑［以硫化锑（Sb_2S_3）计］含量以质量分数 D 计，按公式(2-22) 计算：

$$D(\%)=\frac{0.0849AN}{B}\times 100 \tag{2-22}$$

式中，A 为溴酸钾标准滴定溶液的体积，mL；N 为溴酸钾标准滴定溶液的浓度，mol/L；B 为样品的质量，g。

因工业硫化锑中通常存在一些过量硫或其他不纯物，故锑［以硫化锑（Sb_2S_3）计］含量通常不能表示样品中锑化合物的准确含量。

2.3.4.10 二氧化钛含量的测定

(1) 分光光度计 分光光度计或滤色光度计适用于在波长约为416nm时吸光度的测定。它配有厚度为1～3cm的吸收池。

(2) 光电电度计的校准

① 准确称取0.125g二氧化钛放入30mL铂坩埚中，加6g粉末状熔融的$K_2S_2O_7$，2～3滴硫酸溶液，缓慢加热坩埚至焦硫酸盐熔融，渐渐增加热量至坩埚底部暗红，并继续加热至二氧化钛完全熔化。冷却，同时小心地沿坩埚壁碾碎熔融物以促进熔融物的溶解。将坩埚和内容物一起放入盛有50mL水的150mL烧杯中，保持搅拌，小心加入25mL硫酸溶液，盖上烧杯，慢慢煮沸直到完全溶解，除去热源，用玻璃棒将坩埚从烧杯中取出，用硫酸溶液（6＋100，体积比）洗涤，冷却，将溶液转移到250mL容量瓶中，用硫酸溶液（6＋100，体积比）冲洗，用水稀释至刻度，混匀。按相同操作做空白实验。

② 若用吸收池为1cm的光电光度计来测定吸光度，吸取15mL的标准钛溶液到50mL容量瓶中，加入2mL磷酸和5mL过氧化氢溶液（3%），用硫酸溶液（6＋100，体积比）稀释至刻度，停放5min，用1cm吸收池在416nm下测定吸光度，参比池用硫酸溶液（6＋100，体积比）作参比溶液。以同样方法稀释空白试液，测定它的吸光度。二氧化钛吸光度用a表示，按公式(2-23)计算：

$$a=\frac{50(A_A-A_B)}{CD} \tag{2-23}$$

式中，A_A为含钛稀释液的吸光度；A_B为稀释后空白液的吸光度；C为溶液的体积，mL；D为每毫升原始溶液二氧化钛的质量，mg。

③ 用滤色光度计的校准曲线：加2mL磷酸溶液（H_3PO_4）和5mL过氧化氢（H_2O_2）(3%)，用硫酸溶液（6＋100，体积比）稀释每一份液和空白液至50mL，用滤色光度计测定它们的吸光率，以硫酸溶液（6＋100，体积比）作参比，所用滤波器在416nm或附近具有最大透射率。以每立方厘米溶液所含二氧化钛的毫克数与溶液的吸收率和以同样方式稀释的空白液吸收率的差作校准曲线，吸收率只能在0.15～1.5之间。

(3) 分析步骤

① 准确称量50～60mg橡胶制品的胶样，放入铂坩埚中，若已知二氧化钛大概含量，选择合适的样品以保证吸收率在0.15～1.5之间。将坩埚和样品放在冷的马弗炉中，加热至550℃，继续加热至没有含碳物质为止。从马弗炉中取出坩埚，冷却，在灰化样品上和空白坩埚里各加1.3～2.0g熔融的焦硫酸钾粉末和2～3滴硫酸。慢慢加热直至焦硫酸盐熔融。渐渐增加热量直至坩埚底部暗红，继续加热10～15min。这时所有残渣是二氧化硅或黏土。冷却坩埚同时小心地沿坩埚内壁旋转熔融物。

② 将坩埚和坩埚中的物质放在50mL烧杯中，用硫酸溶液（6＋100，体积比）覆盖。用表面皿盖上烧杯，慢慢煮沸该混合物直到除黏土和二氧化硅以外物

质完全溶解，除去热源，用玻璃棒从烧杯中拿出坩埚，用硫酸溶液（6+100，体积比）洗涤，若该溶液不完全澄清，用滤纸或过滤坩埚过滤，用硫酸溶液（6+100，体积比）冲洗烧杯和滤纸，定量地转移到 50mL 容量瓶中。加 2mL 磷酸溶液和 5mL 过氧化氢（3%）到容量瓶中，用硫酸溶液（6+100，体积比）稀释至刻度，混匀，停放 5min。

③ 测定未知溶液和空白溶液在波长 416nm 时的吸收率，以硫酸溶液（6+100，体积比）作为分光光度计或滤色光度计的参比液。若吸收率大于 1.500，则加 2mL 过氧化氢（3%）到每份溶液中，用硫酸溶液（6+100，体积比）稀释至已知体积。在 416nm 下测定吸收率。若吸收率低于 0.150，则要称取更大的样品进行测定。

(4) 结果的计算与表示

① 若用分光光度计测定吸收率，样品中二氧化钛含量以质量分数 D 计，按公式(2-24) 计算：

$$D(\%)=\frac{A_s-A_B}{\alpha E}\times 100 \tag{2-24}$$

式中，A_s 为样品溶液的吸收率；A_B 为空白试液的吸收率；α 为二氧化钛的吸收率；E 为 1mL 吸收率为 A_s 的溶液所相当的样品质量，mg。

② 若用滤色光度计测定吸收率，测出样品吸收率减空白吸收率的值，从校准曲线中查得每立方厘米溶液所相当的二氧化钛质量。二氧化钛的含量以质量分数 D 计，按公式(2-25) 计算：

$$D(\%)=\frac{A}{B}\times 100 \tag{2-25}$$

式中，A 为每毫升溶液相当的二氧化钛质量，mg；B 为 1mL 相同的溶液所相当的样品质量，mg。

2.4 硫化橡胶胶种的鉴定和测定

2.4.1 胶种的预测

对于一个未知样品，在进行正式测试之前，首先要通过了解样品的来源和用途，检查样品的外观，对胶种进行初步鉴定。

当拿到一个未知样品时，首先要调查了解样品的来源、使用环境和主要技术性能，从而大大缩小剖析工作的范围。例如在油性介质中使用，首先考虑到丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶等；气密性好的橡胶制品可能是丁基橡胶；耐磨性好的可能是丁苯橡胶或聚氨酯橡胶；高温下使用的可能是硅橡胶、氟橡胶、硅氟橡胶等。对于样品外观如弹性、硬度、强力的观察也可提供一些帮助，高弹性的往往是天然橡胶，易撕裂的往往是硅橡胶。

经过初步的调查了解之后，将大大简化工作程序，减少很多不必要的试验，

既节约了人力物力，又加快了工作进程。

2.4.2 燃烧特征试验法鉴定胶种

不同结构的橡胶具有不同的燃烧特征，考察橡胶的燃烧性、自燃性、火焰特征形态、颜色和气味等可以初步判断一些胶种。

试验方法：取一条试样，在酒精灯上点燃，观察试样在火焰上或离开火焰后的燃烧特征，然后吹熄，闻其气味。另用洁净的铜丝蘸上试样燃烧，记录观察到的现象。丁二烯类橡胶、含有苯环的橡胶以及其他不饱和橡胶，在燃烧时产生大量黑烟，同时喷射火花和火星。饱和橡胶火焰根部呈蓝色，黑焰较少。含氯、溴的橡胶火焰根部呈绿色。可对照表 2-2 进行鉴别。

表 2-2 燃烧特征试验

橡胶聚合物	燃烧特征			
	燃烧性	自熄性	火焰特征	残渣特征
NR 或 IR	易	无	橙黄色火焰，喷射火花或火星，冒浓黑烟	软化淌滴，气泡，残渣无黏性
SBR	易	无		略膨胀，残渣带节，残渣无黏性
NBR	易	无		略膨胀，残渣带节，残渣无黏性
IIR	易	无		软化淌滴，气泡
CR	难（中等）	有（慢）	火焰根部呈绿色，与铜丝一起加热时绿色更明显	膨胀，残渣无黏性
硅橡胶	易	无	冒白烟，呈亮白色火焰	留有白色二氧化硅
聚硫橡胶	易	无	紫色火焰，火焰最外层为砖红色	H_2S 气味

2.4.3 热解产物溶液显色试验法鉴定胶种

2.4.3.1 热解装置

一根长约 120mm、外径为 4mm 的玻璃管，距一端约 20mm 弯成 90°角，并用软木塞与一支 10mm×75mm 的试管相连，如图 2-4 所示。

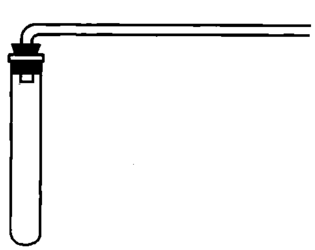


图 2-4 热解装置

2.4.3.2 溶液配制

溶液Ⅰ：称取 1.0g 对二甲氨基苯甲醛和 0.01g 对苯二酚，溶于 100mL 甲醇中，加 5mL 盐酸、10mL 乙二醇。用适量的甲醇或乙二醇调节其密度为 0.851g/mL（25/4℃）。该溶液储存在棕色瓶中可保存数月。

溶液Ⅱ：称取 2.00g 柠檬酸钠（$2Na_3C_6H_5O_7 \cdot 11H_2O$）、0.2g 柠檬酸、0.03g 溴甲酚绿和 0.03g

间胺黄，溶于500mL水中。

2.4.3.3 试验方法

称取0.5～1g剪细的试样，置于热解装置的试管中，连上玻璃导管，用酒精灯加热至试样分解，当玻璃导管口开始出现蒸气时，将其末端浸没在盛有约1.5mL溶液Ⅱ的接收器（10mm×75mm的试管）的液面下，等热解产物明显进入溶液Ⅱ出现液珠后，不管溶液颜色是否发生变化，都将玻璃导管移到另一支盛有约1.5mL溶液Ⅰ的接收器中，玻璃导管末端应浸没在液面下，继续加热至试样完全分解。取下接收器，停止加热（注意：如先停止加热，然后取下接收器，接收器中溶液可能会倒流），冷却接收器并摇匀，观察溶液Ⅰ和溶液Ⅱ的颜色变化及热解产物的液珠在溶液中的沉浮情况。再将溶液Ⅰ转移到一支试管（16mm×160mm）中并加入5mL甲醇，在100℃的水浴上加热3min，观察颜色变化，记录所有观察到的现象。根据表2-3对胶种进行鉴别。

表2-3 热解产物溶液显色试验

橡胶聚合物	溶液Ⅰ		溶液Ⅱ
	初始颜色	加热后颜色	颜色
空白	浅黄色	浅黄色	绿色
NR或IR	棕色	蓝紫色	绿色
SBR	黄绿色	绿色	绿色
NBR	红色	深红色	绿色
IIR	黄色(液珠漂浮)	浅蓝色	绿色
CR	黄色	浅绿色	红色

2.4.4 纸上斑点试验法鉴定胶种

2.4.4.1 试纸和试液

① CR-NBR斑点试验试纸　移取2.0g乙酸铜和0.2g间胺黄，溶于500mL甲醇中。用此溶液浸湿滤纸，干燥后切成条状。

② CR-NBR斑点试验试液　称取2.5g盐酸联苯胺，溶于500mL甲醇和500mL水的混合液中，加10mL 0.1%（质量分数）的对苯二酚水溶液。储存在棕色瓶中，在溶液避光、隔绝空气的条件下，能保存数月。在储存过程中如有沉淀，不影响溶液的性能。

③ IIR斑点试验试纸　空白滤纸条。

④ IIR斑点试验试液　称取5.0g黄色氧化汞与15mL硫酸（ρ=1.84g/mL）和80mL水的混合液中，加热煮沸，直至氧化物全部溶解，冷却，用水稀释至100mL。

⑤ SBR-NR-IR斑点试验试纸　称取3g对二甲氨基甲醛和0.05g对苯二酚，溶于100mL乙醚中，用此溶液浸湿滤纸，干燥后切成条。放在棕色瓶中能保存数周。

⑥ SBR-NR-IR 斑点试验试液　称取 30g 三氯乙酸，溶于异丙醇中，并用异丙醇稀释至 100mL。

2.4.4.2 试验方法

(1) 试验方法 1　称取 1～2g 剪细的试样，置于热解装置的试管中，连上玻璃导管，然后剧烈加热试验管，当玻璃导管口开始出现蒸气时，把分别在相应的试液中润湿的 CR-NBR 斑点试纸、IIR 斑点试验试纸和 SBR-NR-IR 斑点试验试纸，依次放在玻璃导管口，观察并记录试纸的变色情况，然后根据表 2-4 进行鉴别。

表 2-4　纸上斑点试验

橡胶聚合物	CR-NBR 试验	IIR 试验	SBR-NR-IR 试验
NR 或 IR	无特征颜色	棕色	蓝色
SBR	无特征颜色	棕色	蓝绿色
NBR	绿色	浅棕色	黄绿色
IIR	无特征颜色	黄色	浅紫色
CR	紫红色	无特征颜色	绿色

(2) 试验方法 2　把 CR-NBR 斑点试纸、IIR 斑点试验试纸和 SBR-NR-IR 斑点试验试纸分别在相应的试液中润湿，然后按顺序平行地排在离压在样品上的加热器件表面 5mm 以上的位置，观察并记录试纸的变色情况，然后根据表 2-4 进行鉴别。

加热器件可以是电加热刀或电烙铁、熨斗或用火焰加热的锉刀，它的热量足以生成热解产物的浓烟，但是却不足以点燃橡胶，由于浓烟能迅速散发，试验应在 4～6s 内完成。应仔细观察试纸对着烟的那一面颜色的变化。注意不得烤焦试纸和浸渍物质。

2.4.5 橡胶特性试验法鉴定胶种

2.4.5.1 天然橡胶或聚异戊二烯的特性试验

取几毫克试样置于蒸发皿中，加少许三氯甲烷使其溶胀，加几滴溴，停放 2min，加 1g 苯酚，在水浴上加热除去三氯甲烷，若出现蓝至红紫色，则表示是天然橡胶或聚异戊二烯。

试样中含有大量铁盐时，会出现深褐色，干扰观察，可以加少量水，如试样是天然橡胶或聚异戊二烯，紫色产物不溶于水而被分离。

2.4.5.2 丁苯橡胶的特性试验

称取 1～2g 剪细的试样，置于带回流冷凝管的磨口三角瓶中，加入 20mL 硝酸，煮沸，并回流 1h。加 100mL 水，然后将溶液全部转移到分液漏斗中，分别用 50mL、25mL、25mL 的乙醚萃取三次，合并乙醚萃取液，用 15mL 水洗涤两次，弃去水洗涤液，醚层用氢氧化钠溶液（50g/L）萃取三次，每次用 15mL，

然后用 20mL 水洗涤一次，弃去醚层。合并碱萃取液和水洗涤液，用盐酸（ρ=1.19g/mL）中和并过量 20mL。在水浴上加热，加入 5g 锌粒，以还原反应所产生的硝基苯甲酸，待锌粒完全溶解后，用氢氧化钠溶液（200g/L）中和，并过量至生成的沉淀刚刚溶解为止。用 15mL 乙醚萃取两次，弃去醚层。用盐酸（ρ=1.19g/mL）酸化水溶液至弱酸性，冷却至室温，加 2mL 亚硝酸钠溶液，将该重氮化的溶液倒入到饱和的 β-萘酚的氢氧化钠溶液中，如果溶液出现红色，并且加入过量的氢氧化钠溶液（200g/L）后，溶液颜色加深，则表示有丁苯橡胶存在。

2.4.5.3 丁腈橡胶的特性试验

称取 0.5～1g 剪细的试样，置于热解装置（图 2-4）的试管中，连上玻璃导管，用酒精灯加热至试样分解，当玻璃导管口开始出现蒸气时，将其末端浸没在盛有约 3mL 甲醇的接收器（10mm×75mm 的试管）的液面下，待试样完全分解后，取下接收器，停止加热。将接收器中的溶液转移到另一支试管（16mm×160mm）中，然后加一滴氢氧化钠溶液（200g/L），再加 1mL 硫酸亚铁溶液，在水浴上加热片刻，用盐酸溶液（10%，质量分数）酸化至弱酸性，如有绿色沉淀生成，表示有丁腈橡胶存在。

2.4.5.4 丁基橡胶的特性试验

丁基橡胶干馏时产生一种难冷凝的白色蒸气和一种浅黄色油。称取 1～2g 剪细的试样，置于丁基橡胶证实试验装置（图 2-5）的试管 1 中，将 0.5g 乙酸汞和 10～15mL 甲醇加入试管 3 中，按图 2-5 连接，并用冰块冷却试管 2，然后剧烈加热试管 1，使试样全部分解，逸出的分解产物被试管 3 中溶液吸收，当试样完全分解后，取下试管 3，停止加热试管 1（注意：如先停止加热，然后取下试管 3，试管 3 中溶液可能会倒流）。弃去试管 2 中收集的液体，将试管 3 在水浴上加热蒸发，除去甲醇，注意在快蒸干时不能过热。往残留物中加入

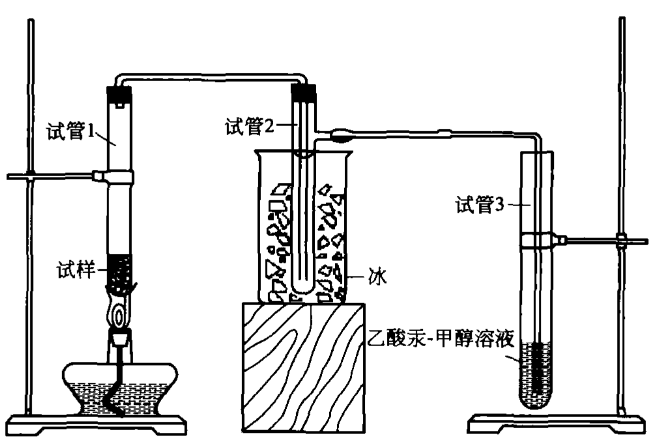


图 2-5　丁基橡胶证实试验装置

25mL 石油醚，并加热煮沸，过滤出不溶物，将滤液浓缩，用冰冷却，摩擦容器壁以促使结晶。将此汞衍生物在 30～40℃时干燥，测定其熔点（约 55℃）。若将此汞衍生物与用丁基橡胶以相同的方法制得的汞衍生物作混熔试验，结果将会更加准确。此化合物是由丁基橡胶干馏生成的异丁烯转化而成的甲氧基异丁基乙酸汞 [$CH_3OC(CH_3)_2CH_2HgOCOCH_3$]。

2.4.5.5 氯丁橡胶的特性试验

用洁净的铜丝蘸上试样燃烧，有持续的绿色火焰表明有氯存在。

取 0.2g 试样与 2mL 碘的四氯化碳溶液一起振荡，如果在 2～3min 内紫色明显褪去，表示是氯丁橡胶。

2.4.5.6 氯丁橡胶与氯化天然橡胶的区分

橡胶氯化时，氯不仅加到双键上，同时也发生碳链断裂降解，而形成以—CH_2Cl和—$CHCl_2$ 为端基的化合物。含—CH_2Cl 和—$CHCl_2$ 基的化合物与硫代硫酸钠作用，于 180℃下加热时产生二氧化硫，其反应式如下：

$$RCH_2Cl+Na_2S_2O_3 \longrightarrow NaCH_2OR+NaCl+S+SO_2\uparrow$$

$$RCHCl_2+Na_2S_2O_3 \longrightarrow RCHO+2NaCl+S+SO_2\uparrow$$

氯丁橡胶是由 2-氯丁二烯聚合而成的，仅含—HCCl—基，与硫代硫酸钠作用不能生成二氧化硫。

试验方法：取少量试样与 2g 硫代硫酸钠混合，加入微量试管中，然后将试管置于预先加热至 80～100℃的甘油浴中，用一小片经 3%过氧化氢润湿过的刚果红试纸盖上试管口，油浴温度继续升至 170～180℃，如果是氯化天然橡胶，则试纸变蓝。

2.4.6 红外光谱法鉴定胶种

2.4.6.1 基本原理

各种化合物的分子是由原子以一定的化学键组成的。分子中的键有两种基本振动，即伸缩振动和变角振动。各键的振动频率不仅与这些键本身有关，也受到整个分子的影响。一定频率的红外线透过分子时，就被分子中相同振动频率的键所吸收。如果分子中没有相同振动频率的键，红外线就不被吸收。当连续改变频率的红外线照射样品时，红外线被吸收的情况在有些区域较弱，有些区域较强，形成红外线被样品吸收情况的红外光谱。

2.4.6.2 试样制备

试验所用的试样先抽提，要选用具备最大抽提能力的试剂，但不能干扰红外光谱的分析。通常硫化胶用丙酮或三氯甲烷，生胶用无水乙醇，丁苯生胶用乙醇-甲苯共沸液。抽提后的试样在 100℃±2℃恒温干燥箱中干燥至溶剂挥发干净（通常需 1～2h）备用。

2.4.6.3 样品制备方法

红外测试样品的制备原则：根据所测样品状态和性质，选择一种既能透过红外辐射，又不改变所测样品性质的制备方法。固体样品、液体样品、气体样品的制备方法各不相同。硫化橡胶是固体样品，这里介绍固体样品的制备方法。

(1) 溴化钾压片法 将样品与溴化钾共同研磨混匀后，压成薄片进行红外测定。此种制样方法适用于粉状或能研磨成粉状的固体样品。通常将1～5mg样品和0.2～1g溴化钾粉末在玛瑙研钵中研匀后压制而成。所用溴化钾要充分干燥，否则不但有水分吸收干扰，也影响谱图质量。

(2) 油糊法 把样品的细粉末悬浮在具有较大黏度和较高折射率的糊剂中进行测定。常用的糊剂有石蜡油、六氯丁二烯、全氟煤油和含氯氟烃脂。因所采用的糊剂的折射率和样品折射率相近，从而可减少样品散射光强度。一般常用石蜡油作糊剂，当研究样品C—H键的吸收情况时，需采用除石蜡油以外的糊剂。

此法具体操作步骤：把干燥样品先置于玛瑙研钵中研细后，再加几滴糊剂继续研成均匀糊状，取部分糊状物置于有间隔片的两窗片间，压成均匀薄层即可测定。样品薄层厚度通过调节隔片进行。此法一般适用定性分析，尤其对检测含有—OH、═NH的样品比用溴化钾压片法有效。对在研磨中易分解的样品不适用此法；此法薄层厚度和样品粒子对入射光的散射不易控制，不容易取得理想的定量数据，所以一般不用于定量测定。

(3) 熔融薄膜法 对某些易于加热熔融的样品，如沥青、蜡、热熔树脂等，都可使用此法，其操作方便简单。把样品置于窗片上加热熔化后涂成薄膜。对加热后仅软化的样品，如热塑性树脂、聚氨酯和聚酰胺制品等，可用两窗片趁热时夹成薄膜。

(4) 溶解制膜法 对某些不热熔不软化的高聚物样品，可制成溶液，涂在窗片上待溶剂挥发后，在窗片上形成薄膜。所用溶剂应具有对样品溶解度大、沸点低、易从样品膜上脱附以及和样品不起化学作用的特性。对于硫化橡胶，一般选用1,2-二氯苯溶剂。但有时聚合物与溶剂间产生溶剂化作用，使溶剂残留部分难以排除。如从聚氯乙烯中除去四氢呋喃、从聚苯乙烯中除去苯等都较难，给测定结果造成干扰。如发生此情况可采用低沸点溶剂（如甲醇、乙醚等）作萃取剂，从聚合物薄膜中把残留的溶剂萃取掉。有时也可采用真空干燥，或改用其他溶剂。下面介绍3种具体的生胶和硫化胶溶解制膜方法。

① 生胶溶解制膜 取1g制备好的胶样，用湿的刚果红试纸鉴定是否有卤素存在。在100mL烧瓶中放入1g制备好的胶样和50mL二氯甲烷（聚氨酯橡胶用四氢呋喃，氯醇橡胶用环己烷，硅橡胶及丁腈橡胶用甲苯，氟橡胶用丙酮）。装上回流冷凝器，加热沸腾至橡胶溶解（也可选择适当溶剂直接溶解，但所选溶剂不应干扰光谱解析），停止加热。待溶液冷却后移至烧瓶中，在氮气流中或真空中浓缩至最小体积。取几滴浓缩液均匀涂在抛光的盐片上蒸发至干，使薄膜的厚度在6.9μm处有10%～20%的透过率。用红外光谱仪在2.5～15μm波长范围内

记录红外光谱。

② 硫化胶溶解制膜　取 1g 制备好的胶样热解，用湿的刚果红试纸鉴定是否有卤素存在。取 1g 制备好的胶样和 50mL 1,2-二氯苯放入带冷凝器的 500mL 锥形瓶中。若怀疑有氯丁橡胶存在，则制备 5g 胶样，取 4g 胶样连同 200mL 1,2-二氯苯放入带冷凝器的 500mL 锥形瓶中，加热至 120℃左右直至胶样溶解或部分溶解。溶解所需时间，随胶种而异，天然胶 2～4h，氯丁胶需 12h 以上，而有些橡胶则根本不溶解。12h 后停止加热，若胶样仍没有完全溶解，已溶解的橡胶通常情况下也足以作出优质红外光谱。溶解液冷却至室温后，移入装有 50mL 甲苯的烧杯中。若胶料中不含有炭黑，用离心法除去无机填料。若胶料中含有炭黑，则加入 10～20g 助滤剂，用滤纸过滤。若仍有炭黑，则重复加入助滤剂过滤，直到滤液中不含有炭黑为止。在通入氮气条件下或真空浓缩离心液至最小体积。取几滴浓缩液均匀涂于抛光的盐片上蒸发至干，使薄膜在 6.9μm 波长处具有 10%～20%的透过率。用红外光谱仪在 2.5～15μm 波长范围内记录红外光谱。

③ 硫化胶降解、溶解制膜　取 2g 制备好的胶样到试管中，然后用玻璃纤维堵住管口，放在恒温干燥箱中于 200℃±5℃加热 10min，然后取出试管冷却。把胶样移到烧杯中，加入 50mL 1,1,1-三氯乙烷，用玻璃表面皿盖上。将此烧杯置于沸水浴上约 30min，并搅动，以加速降解橡胶的溶解。将此混合物用滤纸过滤，除去所有未溶的硫化胶和填料（如有炭黑析出，在过滤前应加入助滤剂）。利用蒸发、蒸馏或真空旋转蒸发方法除去溶剂。用少量二氯甲烷溶解残余物。若怀疑此液体中含有橡胶以外的其他物质，而可能干扰红外光谱图解析时，用乙醇沉淀未经除去溶剂的液体并过滤，将新得到的聚合物再溶于二氯甲烷中，取几滴二氯甲烷溶液，均匀涂在抛光的盐片上蒸发至干，使薄膜在 6.9μm 波长处具有 10%～20%的透过率。使用红外光谱仪在 2.5～15μm 波长范围内记录红外光谱。

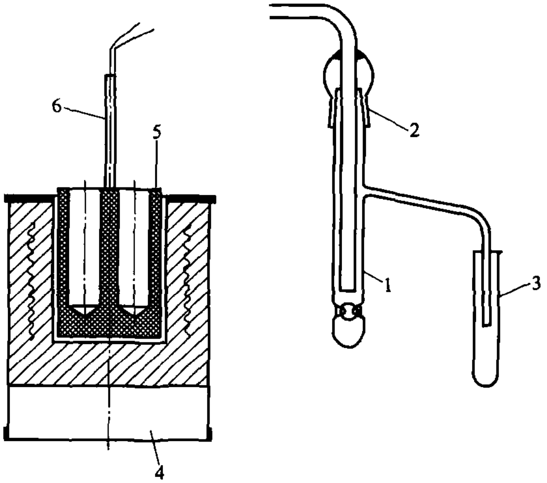


图 2-6　温度控制热解装置
1—盛试样的玻璃管（裂解管）；2—磨口玻璃接头；3—收集管；4—电热调温炉；5—铝块内孔；6—热电偶

(5) 热解法　将试样热解后取其产物进行红外测定的一种方法，此法适用不溶聚合物和难以粉碎的样品。其方法是将样品置于玻璃试管中，加热使样品热解，直到在试管壁上形成足够的热解液，取其热解液涂于盐片（氯化钾或溴化钾）上进行红外测定。下面介绍两种具体的热解方法。

① 氮气流中控温裂解　图 2-6 是温度控制热解装置。热解装置是由带有一侧向冷凝管的玻璃管 1（玻璃管内具有凸出部分防止试样掉到管底）与带有一玻璃管的磨口玻璃标准接头 2 组成，收集管 3 在冷凝管下部。用可调温电炉 4 调节铝块 5 温度，铝块上有一个或几个小孔，用于安置玻璃管 1。

取 0.1～0.2g 制备好的试样于裂解管 1 中。取少量无水硫酸钠于收集管 3，以吸收裂解时生成的水。放一条湿的刚果红试纸于收集管 3 口上，以鉴定是否有卤素存在（刚果红试纸由红变蓝表示有卤素存在）。也可用其他方法检测卤素。调节电炉 4 的温度至 550℃±25℃，并保持此温度。采用此温度是为了获得快速裂解而又不过分分解和炭化，应避免温度低于上述温度范围。使氮气流缓慢通过裂解管，将装有试样的裂解管插入铝块 5 孔中，用氮气取代空气，可防止氧化作用，并便于裂解产物移到管 3 中，氮气流速保持在 10mL/min±2mL/min。继续加热到裂解完全，约需 15min。用毛细管从管 3 中取少量裂解物于抛光的盐片上。用红外光谱仪在 2.5～15μm 波长范围内记录红外光谱。为使裂解物变化减至最小，裂解后应立即记录光谱。

② 火焰热解　取 0.1～0.2g 制备好的试样，放在小玻璃试管底部，取一条湿的刚果红试纸放于试管口上，横放试管，并迅速将装有试样的试管底部置于火焰的高温区以使试样迅速热解，尽可能减少炭化。同时注意刚果红试纸的颜色变化，若由红变蓝，则表示有卤素存在。当热解物冷凝于试管冷端时，继续加热到热解基本结束为止，然后将试管从火焰移开，用毛细管取少量热解物均匀涂于抛光的盐片上。用红外光谱仪在 2.5～15μm 波长范围内记录红外光谱。为使热解物变化减至最小，热解后应立即记录光谱。

(6) 衰减全反射法　这是测定物质表面反射光谱的方法。红外辐射光进入棱镜，在试样表面和棱镜内，经多次全反射，样品吸收了其中特有频率的红外辐射光，在反射光谱中就出现了光强度的相应变化，得到衰减全反射光谱。此方法适用于一般难以制样的物质。操作时务必使所测样品与反射界面有最佳接触，反射表面与样品表面必须保持清洁，选择最佳入射角。

2.4.6.4 光谱解析

由于光谱图的扫描方式不同，在对未知样品分析之前，应该在同一台仪器上制备一套已知组分试样的参比光谱。例如，表 2-5 是丁腈橡胶主要特征吸收峰和有关结构。图 2-7 是生胶热解制样的丁腈橡胶红外光谱，图 2-8 是硫化胶热解制样的丁腈橡胶红外光谱。表 2-5 中列出了丁腈橡胶的特征吸收峰值，结合参比光谱，能更准确地判断某些橡胶的存在。当谱图中未出现某些特征峰时，便可排除某种橡胶的存在。如果存在某种橡胶，则所有列出的吸收峰将出现在与其相应的红外光谱上。

2.4.7 裂解气相色谱法鉴定胶种

2.4.7.1 基本原理

裂解气相色谱仪由裂解器、气相色谱仪、气相色谱柱和数据处理系统组成。

在气相色谱仪前配上裂解器，将分析试样加热裂解转化为气体，此气体由另一种气体载体推动，通过一个称为色谱柱的管子，色谱柱内装有吸附性物质（固定相），由于色谱柱内的吸附性物质对各种组分的吸附能力不同，因此汽化的试样经反复多次的吸收与脱附过程，被分离成单个组分，并随载气一起按顺序由色谱柱出口排出。当载气中含有和原来的纯载气不同的组分时，安装在色谱柱出口处的鉴定器就给出信号，在记录仪上记录色谱。色谱是由一组大小不同的色谱峰组成，图 2-9 是氯丁橡胶的色谱。

表 2-5 丁腈橡胶主要特征吸收峰和有关结构

波长/μm	波数/cm^{-1}	峰强度	有关结构
4.5	2220	中强	—C≡N
10.4	962	中	反式(—CH ═CH—)
6.2	1610	中	脂族(—CH ═CH—)
6.3	1590	中	芳香族(—CH ═CH—)
11.0	909	中	—CH ═CH_2

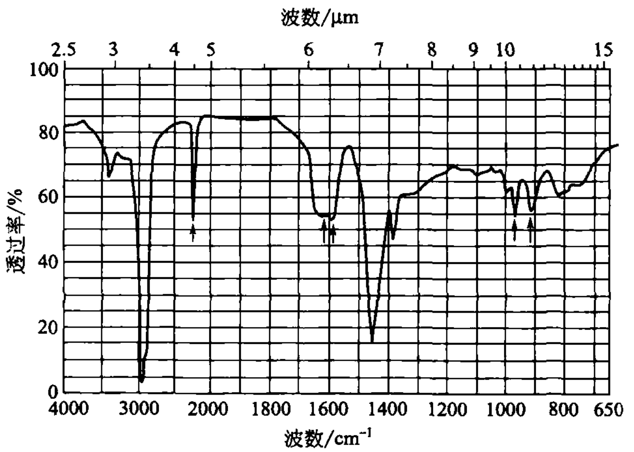


图 2-7 生胶热解制样的丁腈橡胶红外光谱

如果汽化试样中各组分能得以完全分离，则每个组分在色谱上有一个完整的色谱峰。峰的面积大小或高度代表相应组分在试样中的含量。但每个峰不能直接表示是什么物质，因此必须用已知试样与之对照。如果操作条件保持恒定，则峰在谱图上的位置是固定不变的，通常称为保留值。该数值是个常数，可用此数值作为物质定性的依据。

2.4.7.2 常用三种裂解器

(1) 热丝裂解器 一个具有可调电压控制铂（或镍、铬）丝温度的裂解探头安装在载气流下的密闭裂解室内。将试样装入毛细石英管中，置于裂解探头的热丝之间，加一定的电压及用定时器控制裂解时间进行裂解。此裂解器属间歇瞬间

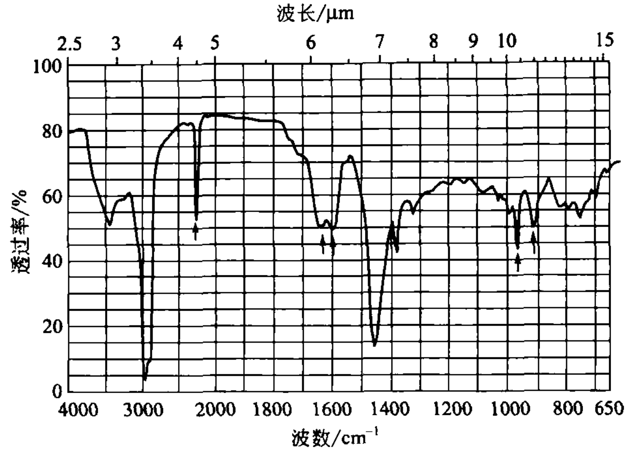


图 2-8　硫化胶热解制样的丁腈橡胶红外光谱

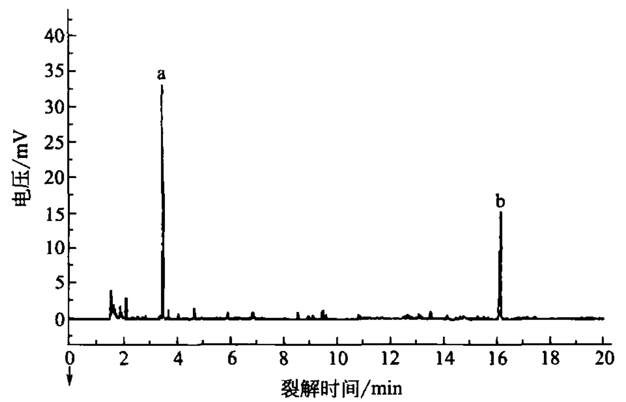


图 2-9　氯丁橡胶的色谱

保留时间：a—3.43min（氯丁二烯）；b—16.13min（二聚物）

加热裂解，二次反应少，以铂丝裂解器居多。

(2) 管炉式裂解器　裂解环境采用管状裂解室。试样放在白金小舟内，当管炉内达到所需温度并且稳定后，便可将试样推进裂解区进行裂解。有连续进样裂解装置和一次进样裂解装置，前者可连续进十几个样，减少换样时造成大量空气进入色谱仪影响基线不稳的特点，能提高工作效率。

(3) 居里点裂解器　将试样包裹在磁性的载样材料中，用裂解进样杆将载样材料导入到裂解器中，加热到居里点温度使试样裂解。

2.4.7.3 裂解温度和色谱条件的选择

同一种聚合物在不同温度下裂解的色谱差异很大。温度低则裂解速度慢而且不完全，所得图谱峰小，高沸点物多；温度过高则非特征图谱峰多，重现性差。

因此选择适宜的裂解温度非常重要。

裂解色谱条件的选择要求使特征峰有较好的分离效能，尤其是对多元体系，要使每个组分的特征峰都能分离开，而且互不干扰并成线性关系。由于高分子裂解产物沸程很宽，采用程序升温十分有利。对于毛细管色谱柱，一般选择起始温度 50℃，保持 2min，然后以 10℃/min 的升温速度升至 280℃。

2.4.8 薄层色谱法鉴定胶种

薄层色谱法又称薄层层析法，它是把吸附剂均匀地分布在一块玻璃板或聚酯膜片上形成很薄的吸附剂层，色谱作用就在这薄层上进行。下面举例说明薄层色谱法鉴定胶种的应用。

(1) 天然橡胶和聚异戊二烯的区分 天然橡胶中含有一种被丙酮抽出的 β-谷甾醇，它与磷钼酸产生特征蓝色，而聚异戊二烯不含 β-谷甾醇。

试验方法：抽提液经浓缩后，使用硅胶 G 薄层板进行薄层色谱分析，以石油醚-乙醚混合液（1＋1，体积比）展开，用 5％磷钼酸的乙醇溶液显色，呈现蓝色斑点，R_f 值为 0.5，则为天然橡胶。也可以用苯作展开剂，则 R_f 值为 0.11。

(2) 氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶的区分 氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯生胶和硫化胶的薄层色谱特征不一样，这里介绍硫化胶的薄层色谱试验。

将试验热解气体以甲醇-丙酮混合液（3＋1，体积比）吸收，用玻璃毛细管取试样热解吸收液点于硅胶 G 薄层板上，用甲醇-甲乙酮-1.5mol/L 氨水-0.7mol/L 碳酸铵混合液（6＋6＋1＋1，体积比）展开，以 2％的二苯卡巴腙乙醇液显色，氯丁橡胶出现两个斑点，R_f 值为 0.88（紫色）和 0.66（粉红色）；而氯磺化聚乙烯仅有一个斑点，R_f 为 0.88（紫色）。

2.4.9 橡胶含量的测定

2.4.9.1 天然橡胶和聚异戊二烯含量的直接测定

(1) 原理 用铬酸溶液消解橡胶聚合物使之定量氧化，将生产的乙酸蒸馏出来，在通风除去二氧化碳后，滴定馏出液中的乙酸。

(2) 仪器

① 消解和蒸馏装置 图 2-10 所示的消解和蒸馏装置可以很方便地安装在环状三角架上。应避免在可能与消解混合液接触的地方使用橡胶件。使用气体喷灯加热蒸馏和消解混合物。图 2-11 所示的全玻璃小尺寸的装置也可使用，可用加热罩加热蒸馏器和消解烧瓶。

② 充气装置 当充气装置接真空时将保持约 2L/min 的空气流通过接收瓶。若真空度低于 4.0kPa，用长约 10cm、内径为 0.75mm 的毛细管可保持所需要的空气流。因为充气的速率应保持在 2L/min 的 10％～20％范围内，因此每根毛细管在使用前应进行测试。可以采用的测试方法：将量杯倒置在充满水的烧杯上，

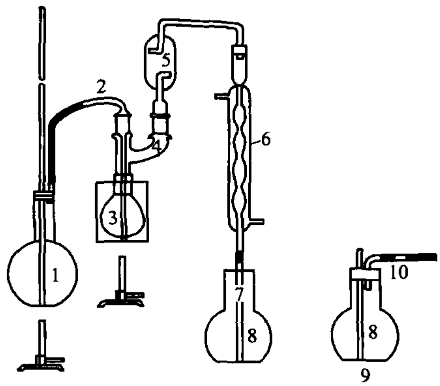


图 2-10 使用喷灯直接测定异戊二烯含量的消解和蒸馏装置

1—蒸汽发生瓶，1000mL；2—蒸汽管，24/40 接口；3—消解烧瓶，300mL；4—连接管，24/40 接口；5—连接球管，24/40 接口；6—冷凝器；7—调节器；8—接收烧瓶，100mL；9—通气装置；10—毛细管

通过毛细管和延伸到量杯中的管子抽出空气。空气通过的速率与水充满量杯的速率相同。

(3) 试剂

① 酚酞-乙醇指示剂溶液（10g/L）：将 10g 酚酞溶解在 500mL 的乙醇中，稀释至 1L。

② 铬酸消解混合液：将 200g 三氧化铬（CrO_3）溶解于 500mL 水中，加 150mL 硫酸溶液，混匀。

③ 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(NaOH)=0.1mol/L$]。

(4) 分析步骤

① 硫化橡胶制品　称取足够量的样品，切成不大于 0.5mm 厚、使之含有约 0.3g 异戊二烯的样品。因为有些物质切得太厚就不可能被氧化混合物完全氧化或消解。把样品松散地包裹在滤纸里，按总抽出物测定法进行抽提；或者称取约 0.1g 样品（精确至 0.0001g），不用滤纸包，按丁酮快速回流加热操作进行抽提。抽提后在 100℃烘箱中干燥样品 1h。

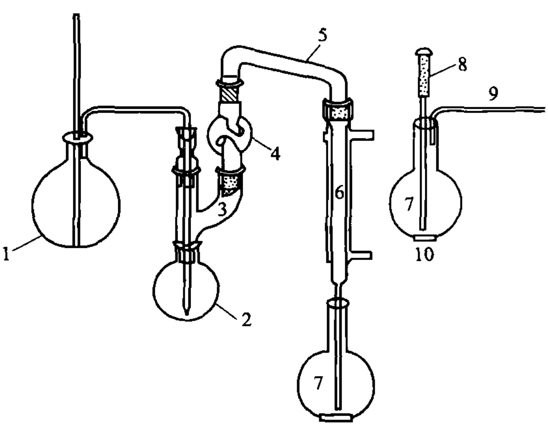


图 2-11 用加热罩直接测定异戊二烯聚合物的消解和蒸馏装置

1—蒸汽发生器，500mL；2—消解烧瓶，100mL；3—克莱森调节器；4—蒸馏装置；5—调节器；6—冷凝器；7—接收烧瓶，500mL；8—干燥管；9—毛细管；10—通气装置（7、8、9 三部分组成）

② 未硫化胶或再生胶制品　称取足够量的样品，切成 0.5mm 厚，使之含大约 0.2g 聚异戊二烯。若怀疑材料含有矿物橡胶或油膏，按简单的已知配方硫化

该材料，按总抽出物的操作或丁酮快速回流操作来抽提硫化胶样。在100℃烘箱中干燥样品1h。

欠硫的橡胶制品不应用三氯甲烷抽提。未硫化的生胶或生胶制品应用丙酮抽提。未硫化橡胶或橡胶制品应压成所需要的厚度，在这种情况下就不会产生由于橡胶聚合物的过分破碎而引起的发黏现象。应小心测定消解后的反应混合物以探查未反应样品的存在。反应1h后若仍存在未反应的样品，则要进行重复测定。

③ 在图2-10的蒸汽发生瓶1中加700～900mL水，在消解烧瓶3外面刻一个指明瓶内装75mL液体时液面的标记，在消解烧瓶中加50mL±1mL的铬酸消解混合液。提起蒸汽管2，投入抽提过的样品到消解烧瓶中，放回蒸汽管，上紧接头。把消解瓶外面烧杯中的水加热至沸腾，继续煮沸1h，移开喷灯和烧杯。

④ 在消解期间，除去塞子，加热蒸汽发生烧瓶1，直到水沸腾，在消解结束时，盖上塞子和蒸汽发生烧瓶嘴上的导出管，调整燃烧器至最大火焰，通蒸汽到消解烧瓶3中，当消解烧瓶内的液体体积增加至约75mL，减小烧瓶下的火焰，以保持消解烧瓶内液体体积为75mL。继续蒸馏直至接收烧瓶8中收集有500mL液体，移去加热器，立刻移开接收烧瓶和连接管，用水冲洗连接管，洗液应收集在接收烧瓶中。

⑤ 调节接收烧瓶中液体温度至25℃±5℃，把充气装置装入接收烧瓶8中，同时连接到真空管中，以约2L/min的抽气速率抽真空30min，除去橡胶管，松开两孔塞，用洗瓶中的水冲洗塞子和玻璃管，洗液收集在接收瓶中。把酚酞乙醇指示液加到接收瓶中，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。

⑥ 空白试验　按上述试验步骤，使用同样量的所有试剂进行一个空白试验，空白值不应超过0.2～0.3mL。

(5) 结果的计算与表示　异戊二烯烃含量以质量分数D计，按式(2-26)计算：

$$D(\%)=\frac{9.08(A-B)M}{C} \tag{2-26}$$

式中，A为氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；B为空白试验氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；M为氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，mol/L；C为样品的质量，g。

2.4.9.2 氧瓶燃烧法测定氯含量

(1) 方法概述　将样品包在滤纸中，在氧燃烧瓶中燃烧，有机物中的碳和氢被氧化。含氯胶料中的氯转化为氯化物，用硝酸银-乙醇标准滴定溶液滴定。

本方法适用于NR、SBR、BR、IR、IIR、EPDM和CR橡胶制品中的氯含量为0.2%～25%的情形。当不存在其他含氯物质时，也可用于测定CR橡胶。但溴化物和碘化物对测定有干扰。

(2) 分析步骤

① 在1000mL燃烧瓶中加10mL水、2.0mL氢氧化钾溶液［$c(KOH)=$

2mol/L]，放上磁搅拌棒，用医用滴定管滴加 3 滴 30%过氧化氢溶液。

② 把滤纸叠成 U 形样品舟，称取 30～60mg 样品，精确至 0.01mg，放在样品舟中。

③ 折叠滤纸，把折叠好的样品放在铂样品载体上，把滤纸的末端突出在外面。

④ 把从氧气钢瓶引出的管子插入到烧瓶底部，充分通氧气至少 5min。平稳地除去通氧管，盖上塞子不要让铂载体掉入液体中。

⑤ 使塞子垂直，用夹钳牢固地夹紧塞子。

⑥ 把烧瓶放在红外点火室中，使滤纸的末端在红外射线束中，并与红外射线束大致垂直。关好安全室门，打开红外灯（或电点火器）直到滤纸点燃。燃烧结束后，将密封的烧瓶用磁力搅拌器剧烈搅拌 1h 或静止停放 2h。

⑦ 除去夹塞子的夹钳，翘起塞子释放真空，打开烧瓶。把烧瓶中的物质（除铂载体外）转移至 250mL 烧杯中，烧杯要避光。用 6 份 15mL 乙醇冲洗样品载体和燃烧瓶，洗液合并至烧杯中，加 2mL 硝酸（1+1，体积比）。

⑧ 采用 pH 计或等效自动滴定器用硝酸银-乙醇标准滴定溶液 [$c(AgNO_3)$=0.01mol/L] 滴定，按每次加入 0.1mL 硝酸银-乙醇标准滴定溶液滴加。电动势增值的最大变化点是终点。

pH 计：配备有一个短条形的银电极和一个甘汞电极，在甘汞电极中用饱和硝酸钾溶液代替饱和氯化钾溶液；或采用等效的自动电位滴定器。

⑨ 同时做空白试验。采用该值来修正试剂中的氯化物含量。

⑩ 在滴定前加已知量的氯化物到溶液中，可更好地达到终点，然后从总的滴定液中扣除这个量。

(3) 结果的计算与表示

① 氯含量以 D 计，按公式(2-27) 计算：

$$D=\frac{3.55(A-B)M}{W} \tag{2-27}$$

式中，A 为硝酸银-乙醇标准滴定溶液的体积，mL；B 为空白试验硝酸银-乙醇标准滴定溶液的体积，mL；M 为硝酸银-乙醇标准滴定溶液的浓度，mol/L；W 为试样的质量，g。

② 配方中 CR 聚合物的含量以质量分数 E 计，按公式(2-28) 计算：

$$E(\%)=\frac{A}{0.37} \tag{2-28}$$

式中，A 为样品的氯含量，以质量分数计。

(4) 安全注意事项

① 烧瓶应不含残余有机溶剂或蒸气，因为它们会引起爆炸。若清洁烧瓶时使用了任何这样的溶剂，应反复用水冲洗干净。

② 迅速燃烧所形成的压力可能会引起烧瓶爆炸。因此燃烧应在带可锁门的

安全室或防护板或防护罩后面进行，最好安全室设在防护板后面。在火焰燃烧到样品以前，应撤到防护板后面，在燃烧期间应该戴墨镜和防护面罩。

③ 必须在最后的火花熄灭后才从安全室取出烧瓶，在这时由于形成轻微的真空，还应继续戴防护镜和防护面罩。

2.4.9.3 NBR聚合物含量的估算

(1) 方法概要 当样品中不存在其他含氮物质或所含的含氮物质是已知的而且可以加以修正时，可从样品的含氮量估算 NBR 聚合物含量。存在含氮的防老剂和促进剂时，用甲醇抽提，至少部分可被除去。

(2) 分析步骤 准确称取 2g 样品，精确至 0.0001g，用丙酮抽提 8h，除去丙酮。将样品从滤纸上转移到 750mL 的凯氏烧瓶中。加 25～30mL 硫酸、10～12g 硫酸钠和约 1g 硫酸铜，慢慢加热直至产生第一个气泡，然后渐渐升温直到液体沸腾，继续煮沸至溶液澄清。冷却，用 150mL 水小心稀释。小心地沿烧瓶壁加入 100mL 氢氧化钠溶液（750g NaOH/L），使其不立即与酸溶液混合，加约 1g 锌粒，以防暴沸，加一片约豌豆大的石蜡，以减少气泡。在 500mL 锥形瓶中，加 50mL 硫酸标准滴定溶液 [$c(1/2\ H_2SO_4)=0.1$mol/L]，用水稀释至 100mL。迅速将烧瓶与冷凝器连接，将冷凝器的导管插入 500mL 锥形瓶中。小心摇动烧瓶以混合内容物，开始慢慢加热。当起泡的危险减少时，加大火焰，一直煮沸至约一半液体被蒸入吸收器中。加入甲基红指示剂溶液，用氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(NaOH)=0.1$mol/L] 滴定至溶液呈亮黄色为终点。

(3) 结果的计算与表示

① 氮含量以质量分数 D 计，按式(2-29) 计算：

$$D=\frac{AN-BN'}{C}\times 1.4 \tag{2-29}$$

式中，A 为硫酸标准滴定溶液 [$c(1/2H_2SO_4)=0.1$mol/L] 的体积，mL；N 为硫酸标准滴定溶液的浓度，mol/L；B 为氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(NaOH)=0.1$mol/L] 的体积，mL；N' 为氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，mol/L；C 为样品的质量，g。

② 若橡胶制品中所用共聚物的组分是已知的，则可以计算样品中 NBR 的含量。

2.4.9.4 IIR聚合物的直接测定

(1) 方法概要 用硝酸消解样品，具有不饱和碳链的橡胶能被消解，IIR 和聚异丁烯不能被消解。过滤，将残渣加到叔丁基-过氧化物溶液中，加热使 IIR 溶解。过滤除去残余的填料，用乙醇沉淀 IIR 或聚异丁烯，干燥并称重。

本方法适用于含有 BR、CR、IR、NR、NBR 和 SBR 的橡胶制品中 IIR 或聚异丁烯含量的测定。

(2) 布氏漏斗的准备

① 布氏漏斗 A 在布氏漏斗中依次铺上玻璃纤维盘、厚约 3mm 的石棉纤

维、厚约 3mm 的硅藻土助滤剂（它是由悬浮在丙酮中的硅藻土所得），总厚度约为 6mm。用抽气法除去丙酮，在使用前至少陈化 24h。

② 布氏漏斗 B　在布氏漏斗中依次铺上圆形滤纸、厚约 3mm 的石棉纤维、厚约 3mm 的硅藻土助滤剂，总厚度约为 6mm。用抽气法除去丙酮，用三氯甲烷-石油醚（沸程为 30～60℃）混合溶剂（1＋1，体积比）洗涤，用抽气法除去混合溶剂，使用前至少陈化 24h。

(3) 分析步骤

① 用小辊距橡胶开炼机将样品均匀压成厚 0.5mm 的薄片。取大小合适的样品精确称重，使样品中含聚异丁烯 0.05～0.20g。样品质量不要超过 5g。取 1g 未知样品，若测得结果小于 0.05g 或大于 0.20g 时则调整样品大小，进行重复测定。在 250mL 的锥形烧瓶中加 200mL 丙酮，接上回流冷凝器，回流 1h，取出样品，用滤纸吸干丙酮，在 105～110℃烘箱中干燥 10min。

② 将样品切成 5mm×10mm 或更小的片，放入 250mL 烧杯中，加 10mL 硝酸，操作应在通风橱中进行，在室温下停放，直到起初的泡沫反应平静为止。如果反应缓慢，可在 140℃的加热板上加热烧杯，直到刚开始发烟为止，然后立即从加热板上移开。如果在 140℃的加热板上加热 5min 后仍不反应，则无论如何也得移开。当整个反应停止，烧杯已冷却到室温时加 50mL 硝酸和 10mL 二甲苯，置于 140℃的加热板上，盖上表面皿，消解 30min。移去表面皿，至少再消解 30min 以上。直到二甲苯完全挥发为止。

③ 加一茶匙过滤剂，用玻璃棒搅拌，趁热用已经过陈化的布氏漏斗过滤到装有 100mL 水的 500mL 烧瓶中，在通风橱中低或中速抽滤。每次用 20mL 的硝酸在室温下洗涤烧杯和过滤器，洗两次。用至少 300mL 热水洗涤，洗至滤液无色，洗去滤液，用水冲洗烧瓶（**警告**：硝酸和乙醇间存在发生剧烈反应的危险）。把滤纸贴在干净的过滤烧瓶上，用 50mL 的乙醇洗涤，并用连续抽气的办法干燥滤纸。

④ 借助匙和刮勺的帮助，小心将漏斗内容物转移至干燥的 250mL 锥形烧瓶中，使用三氯甲烷润湿的滤纸清洗漏斗中最后的残余物，加 6～10 粒金刚砂沸石、100mL 三氯甲烷、100mL 石油醚和 5～7mL 的叔丁基过氧化物。连接霍普金斯冷凝管（带 24/40 标准锥形接口），至少快速回流 4h。用三氯甲烷-石油醚混合溶剂（1＋1，体积比）代替任何蒸发溶剂。

⑤ 过滤已回流样品，加热至温热。通过一个早已制备好的布氏漏斗 B，用中等抽吸速度（太大的抽气可能引起某些炭黑穿透滤纸，这就应重新过滤）将其导入至清洁干燥的 500mL 过滤瓶中。用洗瓶洗涤烧杯和滤纸 5 次，每次用 20mL 温热的三氯甲烷-石油醚混合溶剂（石油醚沸程 30～60℃）。一定要用洗瓶里的水流洗好漏斗的边和壁。

⑥ 加 2 个金刚砂沸石到干净的 250mL 烧杯中。在 250mL 烧杯中蒸发滤液使之减少至很小的体积，用三氯甲烷-石油醚混合液（1＋1，体积比）仔细洗涤过

滤烧瓶。将这些洗涤液合并到烧杯中，蒸发至约 20mL。将该溶液转移到精确称量过的、干燥洁净的 50mL 锥形瓶中。烧瓶中有 2 个金刚砂沸石，用三氯甲烷-石油醚混合溶剂（1＋1，体积比）仔细洗烧杯。在 140℃加热板上小心蒸发到 1～3mL，不要蒸发干，让烧瓶冷却至室温然后加 25mL 乙醇。这时若没有沉淀或浑浊物，则不存在聚异丁烯，分析可以结束了。若有沉淀或浑浊物，继续试验。在 140℃的加热板上渐渐煮沸至少 15min，直至乙醇层澄清，所有的异丁烯凝聚体黏附在烧瓶上。若仍有浑浊物存在，蒸发至约 2～3mL，冷却至室温，加 25mL 丙酮。

⑦ 冷却至室温，小心倾析出乙醇（或丙酮）。在室温下用 25mL 丙酮轻轻地离心洗涤被沉淀的聚异丁烯并倾析出丙酮，在 105～110℃烘箱中干燥烧瓶和聚异丁烯 2h，在干燥器中冷却，称重。

(4) 结果的计算与表示 聚异丁烯的含量以质量分数 A 计；IIR 的含量以质量分数 E 计；按公式(2-30)、式(2-31) 计算：

$$A(\%)=\frac{B-C}{D}\times 100 \tag{2-30}$$

$$E(\%)=1.03A \tag{2-31}$$

式中，B 为烧瓶和聚异丁烯沉淀的质量，g；C 为烧瓶的质量，g；D 为样品的质量，g。

2.4.9.5 SBR 聚合物的估计

(1) 方法概要 结合苯乙烯被消解和氧化成硝基苯甲酸，用抽提方法分离硝基苯甲酸，并通过测定在波长 265nm、273.75nm 和 285nm 下紫外线吸收量进行定量测定。预抽提可除去干扰物。本方法适用于 SBR、含炭黑或充油 SBR、含 SBR 的橡胶制品中结合苯乙烯含量的测定。SBR 含量可按橡胶制品中所含 SBR 结合苯乙烯的含量来估计。

(2) 分析步骤

① 样品的制备。在开炼机上滚压聚合物或橡胶制品，压成厚度小于 0.5mm 的薄片。

② 精确称取样品，用无水乙醇-甲苯共沸混合液（7＋3，体积比）或丁酮（仅用于硫化胶）在索氏抽提装置中抽提 16～18h。也可采用快速回流法抽提。在 100℃真空烘箱中干燥抽提过的样品 1h。

③ 把抽出物移到带标准口的 125mL 烧瓶中，加 20mL 硝酸和少量金刚砂沸石片。把烧瓶放在加热板上加热，煮沸冷凝回流 16～18h。停止加热，从冷凝器顶端注入 10～20mL 的水。让水流入烧瓶以使其冷却至室温。

④ 将它移至 400mL 烧杯中，用洗瓶冲洗烧瓶和标准磨口塞。将洗涤液并入烧杯，冷却烧杯至室温。加 50mL 氢氧化钠溶液（200g/L）到原烧杯中，再用水洗入烧杯，用 pH 试纸试验烧杯中的溶液。这时若溶液不是强酸性，应用硝酸调节溶液至强酸性。冷却至室温，将溶液移到 500mL 分液漏斗中，用水冲洗烧

杯，将洗液倒入分液漏斗中。

⑤ 加 50mL 乙醚，振荡，使其分层。将水层转移到原烧杯中，在乙醚层中加入 25mL 饱和氯化钠溶液。排除几毫升水层到原烧杯中以洗涤分液漏斗，振摇，让其分层。收集盐溶液到同一烧杯中。放出醚层到 250mL 含 4～5g 无水硫酸钠的烧杯中，加 50mL 乙醚到分液漏斗中，少量倒入含乙醚抽提液的 250mL 烧杯中，以洗涤分液漏斗，搅拌烧杯中的醚层，转移醚层到另一个分液漏斗中。

⑥ 以同样方式再重复抽提三次，每次乙醚抽出液都用原来的无水硫酸钠干燥，并收集在另一个分液漏斗中。

⑦ 用 50mL 氢氧化钠溶液（4g/L）萃取混合的乙醚萃取液四次。收集水萃取液至 250mL 容量瓶中。每次萃取后，振荡前取少量 NaOH 溶液洗涤分液漏斗，并入容量瓶中。用氢氧化钠溶液（4g/L）稀释至刻度，混匀。吸取 25mL 至另一个 250mL 容量瓶，用氢氧化钠溶液（4g/L）稀释至刻度，混匀。

⑧ 将氢氧化钠溶液（4g/L）放在空的比色池中，抽提物放在与之相匹配的石英吸收池中，用分光光度计在 265nm、273.75nm 和 285nm 下测定吸光度 A_{265}、$A_{273.75}$、A_{285}。

(3) 结果的计算与表示　结合苯乙烯的表观含量以质量分数 S 计，在 265nm、273.75nm 和 285nm 时结合苯乙烯的表观含量分别以质量分数 S_1、S_2、S_3 计，按公式(2-32)～式(2-34) 计算：

$$S_1(\%)=\frac{A_{265}\times 3.829}{B}-0.57Y \tag{2-32}$$

$$S_2(\%)=\frac{A_{273.75}\times 3.611}{B}-0.45Y \tag{2-33}$$

$$S_3(\%)=\frac{A_{285}\times 4.018}{B}-0.43Y \tag{2-34}$$

$$\text{结合苯乙烯}(\%)=\frac{S_1+S_2+S_3}{3} \tag{2-35}$$

式中，A 为在特定波长下的吸光度；B 为样品的质量，g；Y 为样品含苯乙烯聚合物的份数。

2.5 硫化橡胶中硫化剂分析方法

硫化剂分为含硫硫化剂和不含硫硫化剂。一般对未知胶样的分析，首先要进行胶种的鉴定，再根据通用橡胶和特种橡胶的配方设计原则，缩小硫化剂的鉴定范围。

2.5.1 含硫硫化剂的分析

硫在硫化橡胶中的存在形式有游离硫和结合硫，游离硫是可进一步硫化的硫和能被亚硫酸钠抽提的硫。结合硫是通过硫化过程已与橡胶或其他有机组分发生化学结合的硫。总硫是存在于硫化橡胶中所有的硫。

2.5.1.1 硫的鉴定

(1) 氧燃烧瓶法鉴定硫 称取剪碎的试样 20～30mg，包在无灰滤纸中，用三角瓶盖上的铂丝缠绕紧，以 10mL 1%过氧化氢作为吸收液，通入氧气进行燃烧，待吸收完全后加热沸腾。取此溶液 2mL 加入数滴 10%氯化钡溶液，如有白色沉淀（浑浊）表示有硫存在。

(2) 薄层色谱法鉴定游离硫

① 原理 叠氮化钠在碘液中释放出 N_2 的反应极慢。硫或硫的有机化合物在碘-叠氮化钠反应中起一种典型的催化作用。叠氮化钠和硫形成叠氮化硫的钠盐，通过氧化还原反应，视碘-叠氮化钠混合物颜色的消失或氮释放出来鉴定硫的存在。当薄层色谱板上有硫黄及硫黄化合物时，喷在薄层板上的碘-叠氮化钠有色溶液很快褪色，而使黄色的底板上出现白色斑点。

② 试验步骤 取 3～5g 剪碎的试样，用无灰滤纸包好，置于抽提器（或快速抽提器）中，加 30～40mL 苯和乙醇混合溶液（1+1，体积比），加热回流2～4h。抽提液浓缩至约 5mL，用毛细管将试液点滴于距薄层板底边缘（硅胶 G 板）1～1.5cm 处，同时点已知硫做对比，待点上的液体挥发干后，将薄层板放入色谱缸中（展开剂为正庚烷），先经展开剂蒸气饱和色谱板约 5～10min，再浸入展开剂中，溶剂上升距离为 10～12cm 即可。取出薄层板，在溶剂前沿做一记号，待板上的溶剂挥发后，喷显色剂叠氮化钠-碘溶液（4g 叠氮化钠溶解在 100mL 0.05mol/L 的碘溶液中）。若得到白色斑点，计算出 R_f 值。R_f 约 0.6～0.8，即证明有硫存在。同时点已知样品进行对照。

2.5.1.2 铜螺旋法 A 测定游离硫

(1) 方法概述 用丙酮抽提出试料中的游离硫，并且在盛放丙酮的烧瓶中放置一个螺旋状的铜网，铜与抽提出的硫反应并产生铜的硫化物。用盐酸处理留在烧瓶中的不溶于丙酮的铜及铜的硫化物。用乙酸镉缓冲溶液吸收生成的硫化氢，最后用碘量法测定生成的镉的硫化物。

铜螺旋法只能测定单体硫的含量。

(2) 铜螺旋法 A 抽提和测定游离硫所使用的仪器 分别见图 2-12 和图 2-13。

(3) 分析步骤

① 铜螺旋的制备 称取约 5g 铜网（40～60 目），剪成宽约 10mm 的窄条若干段，并松散地卷成一个螺旋。用预先处理过的铜丝捆住铜螺旋。铜螺旋在使用前需要在冷的稀硝酸溶液 [$c(HNO_3)=10mol/L$] 中浸泡几秒钟，使其清洁光亮。用水反复冲洗，彻底去除酸迹，再用丙酮冲洗并晾干。

② 游离硫的抽提 将试料剪成可以通过 1.70mm 滤网的颗粒或研磨成屑度不超过 0.5mm 的颗粒，并称取约 1g，精确至 0.1mg。如果是喷霜的胶料，称取 0.5g 试样，同样精确到 0.1mg。如果是未硫化的胶料，则称取的试料中不能含有超过 10mg 的游离硫。

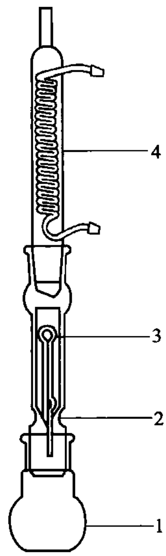


图 2-12 铜螺旋法 A 抽提游离硫所使用的仪器

1—抽提烧瓶；2—索氏抽提器；3—抽提环；4—格氏冷凝器

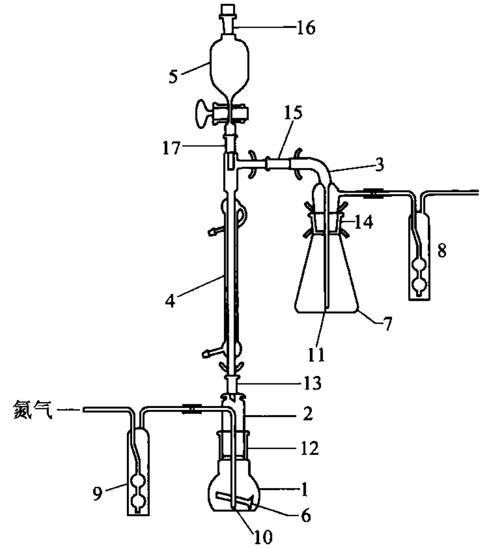


图 2-13 铜螺旋法 A 测定游离硫所使用的仪器

1—抽提烧瓶；2—减速调节器；3—接收调节器；4—冷凝器（李比希型）；5—分液漏斗；6—砂芯漏斗（Emich 型）；7—接收瓶；8,9—洗气瓶；10—3mm 孔；11—2mm 孔；12—34/35 接口；13,16,17—14/23 接口；14—24/29 接口；15—10/19 接口（如有需要，可使用球形接口）

将准备好的铜螺旋放在容积 150mL 的抽提烧瓶（带 34/35 锥形磨口接口）中，将称量好的试样用经丙酮抽提过的滤纸或聚酰胺织物包好，形成一个松卷，使胶料既不会脱落也不会相互接触。把该卷放入索氏抽提器（34/35 接口，34/35锥形插口，抽提环容积为 20～30mL）中，并向抽提烧瓶中倒入 75mL 丙酮。组装仪器并调节加热速率，使蒸馏出的丙酮每小时装满抽提器 10～20 次。如果在抽提结束后，铜螺旋严重变黑，则需要再加入一个制备好的铜螺旋，并继续抽提 2h。如果没有变黑，则可再加入一片 10mm 左右的铜网并继续抽提 1h。抽提结束后，拆除抽提瓶，并用砂芯漏斗 6 滤掉丙酮。用热丙酮洗涤铜螺旋 3 次，每次约 20mL。并用上述砂芯漏斗滤去洗涤液。

③ 游离硫的测定　按图 2-13 组装放有铜螺旋的抽提烧瓶 1、砂芯漏斗 6 以及减速调节器 2。往接收瓶 7 中加入 100mL 乙酸镉溶液，并以同一溶液倒入洗气瓶 8、9 中，深度约 10mm。向仪器中通入氮气以排出仪器中的空气，然后调整吸收瓶 7 中气流速率为每秒产生一个气泡。

从分液漏斗 5 中向抽提烧瓶 1 中缓慢加入 50mL 盐酸溶液 [1 体积份 36%（质量分数）浓盐酸＋1 体积份水]，缓慢加热至沸腾，并保持微沸 20～30min。终止加热后，加大氮气流量以清除所有的硫化氢痕迹。洗气瓶 8 中的溶液应是澄清无色的。否则，表明气流速率过快，应该使用小一些的试样或更慢的气流速率

重新测试。从冷凝器的侧插口上拆除接收调节器 3，同时保持一定的角度，用移液管向接收瓶 7 中加入已知体积的碘溶液 [$c(1/2\ I_2)$=0.05mol/L] 约 20mL，此时碘溶液过量。使碘与粘在接收调节器上的沉淀物反应，待所有沉淀物都被溶解后，移走并清洗接收调节器。将溶液冷却至 15℃左右。用硫代硫酸钠溶液 [$c(Na_2S_2O_3)$=0.05mol/L]（体积为 V_1）滴定过量的碘，并用淀粉（10g/L）作指示剂。同时进行空白试验，记录所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 V_2。空白试验中消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积与测试过程中所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的差，即是与硫化镉反应的碘的量。

(4) 结果的计算与表示 游离硫含量以 X 计，按公式(2-36) 计算：

$$X=\frac{3.2(V_2-V_1)c}{m} \tag{2-36}$$

式中，V_1 为滴定试样所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；V_2 为空白试验中滴定碘所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积，mL；c 为硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，mol/L；m 为试样的质量，g。

2.5.1.3 铜螺旋法 B 测定游离硫

(1) 方法概述 快速铜螺旋法 B 与铜螺旋法 A 相似，不同的是方法 B 利用有蒸汽套的索氏抽提器来减少抽提时间。索氏抽提器的容积为 6mL，通过减少容积来增加抽提温度。

(2) 铜螺旋法 B 测定游离硫所使用的仪器 见图 2-14。

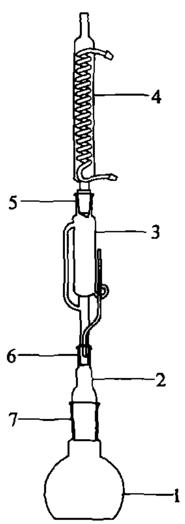


图 2-14 铜螺旋法 B 测定游离硫所使用的仪器

1—抽提烧瓶；2—减速调节器；3—索氏抽提器；4—格氏冷凝器；5—19/23 接口；6—14/19 接口；7—34/35 接口

2.5.1.4 亚硫酸钠法测定游离硫

(1) 方法概述 试料中的游离硫与亚硫酸钠反应，用碘量法测定生成的硫代硫酸钠。

(2) 分析步骤

① 将试料剪成可以通过 1.70mm 滤网的颗粒或研磨成屑度不超过 0.5mm 的颗粒，并称取约 2g，精确至 0.1mg。移入 500mL 锥形瓶中，并加入 100mL 亚硫酸钠溶液（称取 50g 无水亚硫酸钠溶于 1L 水中）。为防止起泡，加入 3～5cm^3 液体石蜡及 4～5 粒瓷沸石。用小漏斗盖上锥形瓶口，将锥形瓶置于加热板上，在微沸状态下加热 4h。

② 冷却后，加入 5g 活性炭并放置 30min。残渣吸附在活性炭上。

③ 用 60mm 布氏漏斗真空抽滤掉所有不溶物质。布氏漏斗上先铺一张定性滤纸，在滤纸上盛放约 2mm 厚的硅藻土。用热水洗涤锥形瓶 3 次，每

次用 25mL。在布氏烧瓶中收集过滤后的洗涤液。再用 25mL 热水清洗滤下的残渣，洗液收集到布氏烧瓶中。

④ 向布氏烧瓶中的滤液加入 10mL 甲醛溶液（300～400g/L），放置 5min 后再加入 5mL 冰醋酸，搅拌使其混合均匀，冷却至 15℃左右，再加入已知准确体积的 20mL 碘溶液 [$c(1/2\ I_2)=0.05$mol/L]，此时有过量的碘存在。轻轻摇晃使其完全混合，加入淀粉溶液（10g/L）并用硫代硫酸钠溶液 [$c(Na_2S_2O_3)=0.05$mol/L] 滴定过量的碘，体积为 V_3。

⑤ 进行空白试验。记录消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 V_4。

(3) 结果的计算与表示　游离硫的含量以 X 计，按公式(2-37) 计算：

$$X=\frac{3.2(V_4-V_3)c}{m} \tag{2-37}$$

式中，V_3 为滴定试样所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积，mL；V_4 为空白试验中消耗的硫代硫酸钠溶液的体积，mL；c 为硫代硫酸钠溶液的实际浓度，mol/L；m 为试样的质量，g。

2.5.1.5 用氧瓶燃烧法测定硫化橡胶中除硫酸钡以外的硫

(1) 方法概要　试样以铂丝为催化剂在氧气中燃烧，其中烃类化合物的碳、氢及硫的氧化物被氧化。硫的氧化物被过氧化氢溶液吸收转化成硫酸。以钍试剂为指示剂，用氯化钡溶液滴定。

(2) 分析步骤

① 在氧燃烧瓶中加入 10mL 1%过氧化氢吸收液，并放置磁力搅拌棒。

② 放一张滤纸在天平中 5min，以使其平衡到天平的湿度。按照图 2-15 的方法，折叠滤纸两次，形成一个 U 形的样品舟。

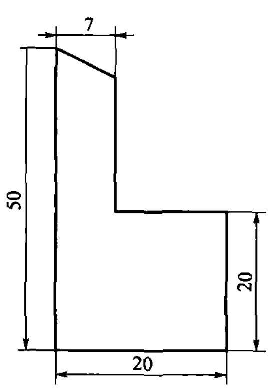


图 2-15　包试样纸的形状

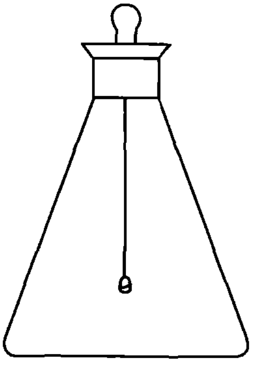


图 2-16　氧燃烧瓶

③ 当样品硫含量为 1.2%～1.9%（质量分数）时，称取 40～80mg 样品。在任何情况下，样品中的含硫量不超过 0.1mmol。将样品放在滤纸舟中，称量，精确至 0.1mg。

④ 牢固地把折叠好的滤纸夹在塞子钩上的铂样品夹上。使滤纸的末端突出在外。

⑤ 从氧气钢瓶引出管子插到如图 2-16 所示的氧燃烧瓶底部，强烈地吹氧至少 0.5min。

⑥ 轻轻地取出氧气管，盖上塞子，不让铂载体接触到液体。由于要垂直，要用夹子轻轻地把塞子夹紧。

⑦ 将氧燃烧瓶移入红外点火箱中，使纸的末端与红外线成一直线，并近似成直角。关上箱门，打开电点火器直到滤纸点着。燃烧完成后，将密封的氧燃烧瓶置于磁力搅拌器上，剧烈搅拌 1h，静置 2h。取下塞子夹钳，翘起塞子以释放真空，打开氧燃烧瓶。

⑧ 若估计或已知样品中有大量的锌化合物或其他阳离子存在，需将溶液通过离子交换柱。用夹钳将离子交换柱垂直固定在铁架台上，在离子交换柱底部放一个直径约 13mm 的玻璃棉，装入 5g 强酸型阳离子交换树脂，用 250mL 烧杯收集滤液。将烧瓶内容物注入离子交换柱，保持滴入烧杯的速度为 2～3 滴/s（必要时可轻微加压或抽真空）。再用 5mL 的水洗涤烧瓶壁、塞子钩和铂夹，共洗三次。将洗涤液注入到离子交换柱中，收集在烧杯中，然后施加适度真空或压力迫使最后的液体从柱子中流出。

若样品中不存在阳离子，把烧杯内容物转移到 250mL 烧杯中，用 5mL 水洗涤烧瓶、塞子钩和铂夹三次，将洗液注入烧杯。

强酸型阳离子交换树脂的制备：把 10mL 的 $c(HCl)=2mol/L$ 的盐酸溶液以每秒 2～3 滴的速度通过 5g 树脂层，使树脂再生成酸型，然后用 20mL 的水以较快的速度冲洗树脂层（因为树脂有很强的再生能力，每次再生可使用 5～10 次），用钍溶液测定洗液，直至不存在硫酸盐为止。使用前应将干树脂浸泡在有水的烧杯中，使其膨胀。

⑨在烧杯中加入 100mL 异丙醇（或使溶液中的异丙醇按体积计达 80%）、2 滴钍试剂溶液，并把磁力搅拌棒置于磁力搅拌器上。如需要，可将烧杯放在高强度灯下。使用微量滴定管（容积为 5mL 或 10mL，带有 0.01mL 刻度），用 $c[Ba(ClO_4)_2]=0.01mol/L$ 的高氯酸钡标准溶液滴定，滴定时逐滴加入，磁力搅拌，滴定至溶液由黄色变成粉红色，且至少保持 30s 为终点。或者用 1mL 氯膦酸盐Ⅲ（0.5mg/mL 的 3,6-二邻膦羧基偶氮苯-4,5-二羧基-2,7-萘二磺酸溶液）为指示剂，滴定至溶液由淡紫红色变成蓝绿色为终点。如需要，可使用高强度灯。记录滴定管读数，精确至 0.01mL。

⑩ 进行空白试验。用空白值修正样品测定值。

(3) 结果的计算与表示 总硫含量以 X 计，按公式(2-38) 计算：

$$X=\frac{3.206(A-B)M}{W} \tag{2-38}$$

式中，A 为滴定样品消耗的高氯酸钡标准溶液的体积，mL；B 为空白试验

中消耗的高氯酸钡标准溶液的体积，mL；M 为高氯酸钡标准溶液的浓度，mol/L；W 为样品的质量，g。

2.5.1.6 用锌-硝酸法测定硫化橡胶中除硫酸钡以外的硫

(1) 范围 用锌-硝酸法测定硫化橡胶中除硫酸钡以外的硫适用于不存在可溶于酸的钡盐、硫化锑或铅的化合物的情况，也可用于测定抽提样品中的结合硫含量和无机硫含量、在未抽提样品中的总硫含量、灰分中的无机硫含量。

(2) 分析步骤

① 称取 0.5g 软橡胶或 0.2g 硬橡胶，放在一个耐化学物质破坏的锥形瓶中。加 10mL 的锌-硝酸溶液，完全润湿样品。至少让其停放 1h。最好放置过夜，这样样品就部分分解了。这时允许添加发烟硝酸，这不会由于样品灼热而带来危险。加 15mL 发烟硝酸，迅速旋转烧瓶，使样品浸没以避免发热。某些样品可能要用水冷却烧瓶。

② 当橡胶溶解完全，加 5mL 溴饱和水溶液（溴水 2～3mL 置于用凡士林涂塞的棕色玻璃瓶中，加 100mL 水成为饱和溶液）。慢慢蒸发混合液至糊状。

③ 若这时还有有机物或碳，加少量发烟硝酸和少量结晶氯化钾（注意安全）。煮沸蒸发。重复该操作直至所有的碳消失，溶液变成清亮、无色或淡黄色。

④ 选择一种操作方法进行。

操作 A：将烧瓶放在电炉的石棉网上，蒸发混合物至干。在炉子的最高温度下焙干混合物。直至所有的硝酸盐分解，不再放出氮的氧化物的烟为止。随后应使烧瓶和它里面的物质在渐减的火焰上小心退火，或把烧瓶放在一个逐步冷却的热源上。

操作 B：蒸发混合溶液，冷却。加 10mL 的盐酸溶液（1+1，体积比）。蒸发至干，应避免飞溅。重复该操作。直至不再放出氮的氧化物为止。

⑤ 冷却烧瓶。加 50mL 的盐酸溶液（1+6，体积比）。加热消解直至溶解尽量完全。趁热过滤。洗涤滤纸。稀释滤液和洗涤液至约 300mL。加 10mL 饱和苦味酸溶液。加热至 90℃。在剧烈搅拌下逐滴加入 10mL 的氯化钡溶液 [100g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$/L，称取 100g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 溶解于水中，加入 2～3 滴盐酸溶液（1+1，体积比），稀释至 1L。若有任何不溶解物质或浑浊，在蒸汽浴上加热过滤] 以沉淀硫酸盐。盖上表面皿，消解过夜。推荐在 60～80℃下进行。过滤，用水洗至滤液无色，干燥，灰化。最后在 650～900℃下灼烧沉淀至恒重。在干燥器中冷却，称重。

(3) 计算 硫含量以质量分数 D 表示，按公式(2-39) 计算：

$$D(\%)=\frac{0.1373A}{B}\times 100 \tag{2-39}$$

式中，A 为硫酸钡（$BaSO_4$）的质量，g；B 为样品的质量，g。

2.5.1.7 熔融法测定硫含量

(1) 方法概要 本方法适用于硫化胶中存在可溶于酸的钡盐、硫化锑或无机

铅化合物时测定样品中的总硫、无机硫、结合硫加无机硫含量。测总硫含量时，使用未抽提的样品；测结合硫加无机硫含量时使用抽提过的样品。本方法测定的总硫包括硫酸钡中的硫。

(2) 分析步骤

① 称取约 0.5g 软质橡胶或约 0.2g 硬质橡胶，精确至 0.0001g，置于 100mL 的低型瓷坩埚中。若测定结合硫加无机硫，则样品应经过丙酮或丙酮-三氯甲烷混合溶液抽提。加 15mL 硝酸-溴混合溶液（加过量的溴到硝酸溶液中，使试剂瓶中存在溴层。彻底摇匀，停放 24h），盖上表面皿，冷却，停放 1h。然后在蒸汽浴上加热 1h。取下表面皿，用少量水洗涤，蒸发至干。

② 加 3mL 硝酸溶液，盖上表面皿。在蒸汽浴上温热至溶解，冷却。用玻璃刮勺小心地一点一点地加入 5g 碳酸钠（精确至 0.5g），将表面皿稍稍提起，使刮勺恰能伸入坩埚中。使碳酸钠沿坩埚壁滑入，以免碳酸钠直接掉到酸中。用 2～3mL 热水洗涤表面皿。用玻璃棒彻底搅拌混合物。消解几分钟。将混合物往上涂布至坩埚的一半处，以促使其干燥。在蒸汽浴上干燥。在无硫的火焰上加热熔融混合物。

③ 将坩埚倾斜放在铁三角架上，开始时小火加热，为防止有机物质燃烧得太快，可用搅拌棒来控制，用搅拌棒使燃烧部分与其他部分分开，当一部分燃烧变白后，再用搅拌棒移入其他部分，操作时注意用坩埚钳夹住坩埚，待有机物质燃尽后，改用大火加热，但不必将坩埚加热至通红。

④ 熔融后冷却，将坩埚置于 600mL 烧杯中，加足量的水（约 125mL）覆盖坩埚，在蒸汽浴或电热板上至少消解 2h。

⑤ 过滤，用盛有 5mL 盐酸溶液且带盖的 400mL 烧杯接受滤液，用热的碳酸钠溶液（50g）充分洗涤残渣，残渣可用作钡的定性试验。用盐酸溶液酸化滤液至 pH 试纸变红，再多加 2mL 盐酸溶液，使硫酸钡沉淀。

⑥ 按锌-硝酸法所述方法进行测定。

(3) 计算 硫含量以质量分数 D 计，计算方法同锌-硝酸法，按公式(2-39)计算。

2.5.1.8 锑不存在时无机硫的测定

(1) 范围 本方法适用于锑不存在时硫化橡胶中扣除硫酸钡中的硫之后无机硫含量的测定。先将样品灰化，当存在可溶于酸的钡盐或铅盐时，用熔融法测定灰分中的硫；当不存在可溶于酸的钡盐时，用锌-硝酸法测定。

(2) 分析步骤 称取约 1.0g 样品，精确至 0.0001g，用丙酮或丙酮-三氯甲烷混合溶剂抽提，干燥，将抽提后的样品置于 100mL 瓷坩埚中，在最高温度不超过 450℃的马弗炉中干馏。如果样品不允许着火，可使用煤气炉灰化，在坩埚下放金属网有助于防止着火，燃烧时碳不必完全燃尽。若没有溶于酸的钡盐和铅，则加 3mL 硝酸-溴混合溶液到灰分中。盖上表面皿，加热 1h。用洗涤的方法转移坩埚内容物到耐化学材料的 500mL 锥形瓶中。蒸发至干。用锌-硝酸法测定

硫。存在可溶性钡盐和铅时，按熔融法处理灰分，进行硫的测定。

2.5.1.9 丙酮抽出硫的测定

在装有丙酮抽出液的烧瓶中，加10mL锌-硝酸溶液和2～3mL溴，盖上表面皿。将烧瓶放在加热装置上加热30min，然后在蒸汽平板上加热到起泡沫，加10mL发烟硝酸，去掉表面皿。继续加热直到把所有的溴除尽。按锌-硝酸法测定硫。

对于IIR硫化橡胶，抽提液要用丁酮代替丙酮。

2.5.2 不含硫硫化剂的鉴定

2.5.2.1 过氧化物的鉴定

有机过氧化物在交联过程中产生自由基，可以从橡胶分子中的α-亚甲基上脱出活泼氢，使橡胶分子之间发生交联，与此同时有机过氧化物分解。过氧化苯甲酰或叔丁基过氧苯甲酸酯的热解产物是苯甲酸，异丙苯基过氧化物的热解产物是苯乙酮。通过确定热解产物的存在，可以推断硫化橡胶中有何种过氧化物。

(1) 苯甲酸的鉴定

① 钒酸铵法　取1mL试样的丙酮抽出浓缩液置于试管中，加入少许固体钒酸铵，置于水浴上加热，不断摇动。冷却后用水稀释至2～4mL，若上层溶液为黄色，表示有苯甲酸存在，但苯甲酸量少或有其他干扰时则试验结果不明显，应同时与空白试验对照。

② 薄层色谱法　取试样的丙酮抽出浓缩液，使用硅胶G板，用甲苯-甲醇混合液（4+1，体积比）为展开剂进行薄层分离。首先喷淋5%高锰酸钾溶液，在10min后再喷淋0.2%溴酚蓝溶液，若薄层板上出现黄色斑点（R_f值约为0.56），说明有苯甲酸存在，证明是过氧化苯甲酰或叔丁基过氧苯甲酸酯的产物。应同时与一已知样进行对比。

(2) 苯乙酮的鉴定

① 苯肼法　苯乙酮能与苯肼进行缩合反应，生成有色缩合物。取2mL试样的丙酮抽提浓缩液于试管中（或白色点滴板上），加1mL 2,4-二硝基苯肼（50mL 30%高氯酸中溶解1.2g 2,4-二硝基苯肼）。若溶液有黄色沉淀，证明有苯乙酮存在，可能为异丙苯基过氧化物的热解产物。

② 亚硝酸亚铁氰化钠法　取2mL试样的丙酮抽提浓缩液，蒸干后用乙醇溶解，滴加3～5滴5%亚硝普钠，再加1滴30%的氢氧化钠，若溶液出现紫红色，用冰醋酸数滴酸化后，颜色由紫红色转变为蓝色，表示有苯乙酮存在。

有时配合剂会干扰，在酸性溶液中不变蓝色，因此要配合薄层试验。

③ 薄层色谱法　吸取试样的丙酮抽提浓缩液，点于硅胶G板上，用四氯化碳-石油醚-甲苯-乙醚混合液（12+9+7+2，体积比）作展开剂，2,4-二硝基苯肼为显色剂，薄板上出现金黄色或橙黄色的斑点（R_f值为0.5左右）表示有苯乙酮的存在，同时要与已知苯乙酮做对比试验。苯乙酮的存在可认为硫化剂是异

丙苯过氧化物。

2.5.2.2 对苯醌二肟的鉴定

用对苯醌二肟进行硫化，能得到耐高温性能非常好的硫化胶。醌肟实际上不能与橡胶直接起反应，当混入橡胶并加热时，醌肟氧化为对二亚硝基苯，与橡胶烃发生交联，生成的对亚硝基苯羟胺转变为互变异构体对苯醌二肟。醌肟在橡胶中起到引发橡胶交联的作用。

试样用丙酮抽提，抽提液浓缩后，用毛细管点于硅胶G板上，以石油醚-乙酸乙酯混合液（8+2，体积比）展开。然后取出并使薄层板上的溶液挥发干，转入氨蒸气缸中10～20min，若在薄层板上 R_f 值等于0.6处出现黄色斑点，显色时间长，斑点呈金黄色，表示有对苯醌二肟。应与已知样品对照。

显色也可经氨熏后再喷以5%氢氧化钠的乙醇溶液，颜色更明显。

2.5.2.3 树脂类硫化剂的鉴定

(1) 环氧树脂的鉴定 环氧树脂与具有不稳定氢原子的橡胶分子发生交联反应。残留环氧树脂经溶剂抽出进行鉴定。

① 席夫试剂法 取1～2mL试样的丙酮抽出浓缩液置于试管中，加入2mL冰醋酸、2滴5%的过碘酸和2mL 0.5mol/L的硫酸，用力振荡之后静置10min。然后加1.5mL亚硫酸和2滴席夫试剂，如果在10～30min以内出现玫瑰红色，则说明有环氧树脂存在。同时与已知样做对比试验。

席夫试剂配制：取0.2g可溶性碱性品红溶解于100mL水中，然后通入二氧化硫使之褪色，如果仍有棕色可加入活性炭消色。

② 硝普钠-吡啶法 取2g剪碎的试样，用丙酮-乙醇混合液（1+1，体积比）抽提4h，抽提液转入试管中，并蒸发干，在酒精灯上加热至浓缩物分解。将10%硝普钠和10%吡啶混合液（1+1，体积比）浸润过的试纸放在试管口上与分解出来的气体接触，如果试纸出现蓝色的斑点，说明存在醛基。环氧树脂加热分解出醛基，从而推测试样中有环氧树脂存在。

(2) 酚醛树脂的鉴定 酚醛树脂能与橡胶分子的 α-亚甲基中氢原子作用产生交联。经硫化后剩余部分的酚醛树脂在加热过程中起缩聚作用，缩合物可用丙酮或乙醇等溶剂抽出。通过鉴定其酚醛基确定酚醛树脂是否存在。

① 点滴法 将试样的丙酮抽出液或乙醇抽出液浓缩后，置于白色点滴板上，加入1滴饱和三氯化铁水溶液，立即出现绿环或蓝环。或者取3滴浓缩液滴于点滴板上，蒸发干后用苯溶解，加2滴5% 2,6-二氯醌-4-氯酰亚胺乙醚溶液，再滴加2滴氨水，也出现蓝色或绿色。

② 薄层色谱法 将试样的丙酮抽提浓缩液点于硅胶G板上，以甲苯-乙醇-三氯甲烷混合液（2+1+0.2，体积比）为展开剂，10%氯化铁水溶液为显色剂，并在100℃烘箱内加热10min。通过 R_f 值和斑点颜色判定酚醛树脂是否存在。

2.5.2.4 胺类硫化剂的鉴定

胺类硫化剂主要用于氟橡胶、丙烯酸酯橡胶和聚氨基甲酸酯橡胶。样品以乙醇-水混合液（1+1，体积比）抽提，使用硅胶 G 板，用乙醇-冰醋酸-水混合液（4+1+5，体积比）展开，喷淋 0.1%苯并茚三酮丁醇溶液并在 80℃烘箱中加热 10min，未经过硫化的试样有葡萄紫色出现，经硫化的试样尤其经过二段硫化的胶样，其 R_f 值在 0.6 左右出现黄红色斑点。胺在硫化过程中已分解，需与已知含胺类硫化剂的硫化胶样品比对。

2.6 薄层色谱法鉴定硫化胶中的促进剂

在薄层色谱分析过程中，由于促进剂及其转化物化学结构的不同，导致在液-固相中分配系数的差异，以此达到分离的目的。在涂有硅胶的玻璃板上进行点样、展开和显色，然后按形成谱图中斑点的颜色、形状及 R_f 来确定相应的促进剂。本方法适用于鉴定硫化橡胶或混炼橡胶中促进剂（二硫代氨基甲酸盐类、黄原酸类、噻唑类、次磺酰胺类、胍类、硫脲类、胺类）及其部分转化物。

2.6.1 操作步骤

2.6.1.1 准备工作

(1) 薄层板的制备 将薄层板吸附剂硅胶 G 和前一天配置的含量为 0.1%～0.2%（质量分数）的羧甲基纤维素钠溶液清液（作为薄层板胶黏剂）按 1∶2 的比例调成糊状，用涂布器将糊状硅胶涂于玻璃板上。在室温下放置干燥至硅胶固定。涂层厚度应保持在 0.2～0.3mm。然后放入烘箱中，在 110℃±5℃的温度下干燥活化 1.5～2h。活化后的薄层板应放在干燥器内保存，但不可超过 4d，否则应再次活化方可使用。

(2) 展开缸的准备 在展开缸内加入试验所选用的展开剂，液面距缸底15～20mm。轻微搅拌，静置即可使用。展开剂可反复使用数次。

(3) 试样的制备 称取已剪成 $1mm^3$ 的试样 2.5～3.0g，用滤纸包好放入抽提器中，用丙酮抽提 2～4h，将抽提液在低于 50℃的温度下浓缩至 5mL 左右待用。硫化橡胶也可用三氯甲烷在常温下浸泡 30min，其清液待测。

2.6.1.2 点样

点样体积在 0.005mL 左右时可得到最好的色谱，最多不得超过 0.01mL，体积太大时展开后的斑点不易集中。为此可适当调节抽提液浓度以便在所限定的点样体积内得到最好的色谱。在距薄层板一端 25mm 处轻划一条基线，距基线 150mm 处轻划一条上限线，用毛细管或微量注射器于基线上点样，点样斑点要尽可能小，直径最大不得超过 6mm，太大会影响分离的效果。同一块板上可点数个样的斑点，各点间隔不小于 15～20mm，待点样斑点稍干后即可展开。

2.6.1.3 展开

将已点好试样抽提液的薄层板有点样斑点的一端朝下放置于展开缸中。为保证在展开时缸内为展开剂的蒸气所饱和，可在展开缸内壁贴一张滤纸。在展开过程中勿打开展开缸盖。呈饱和状态待展开剂上升至上限时将板取出，晾干后显色。展开时环境温度不要低于 18℃以下，否则影响分辨率。

2.6.1.4 显色

将展开后的薄层板用显色剂喷淋后斑点颜色即可显现。待显色稳定约 30min 进行鉴定。如果出现严重拖尾现象而影响测定结果时，可将点好试样抽出液的薄层板先在石油醚中展开至薄层板顶端，取出薄层板在通风处自然晾干后再在所需展开剂中展开，显色。

2.6.2 比移值 R_f 的计算

比移值 R_f 按公式(2-40）计算：

$$R_f = \frac{a}{A} \qquad (2\text{-}40)$$

式中，a 为基线至斑点中心的距离；A 为基线至上限线的距离。

2.6.3 标准谱图

取原料促进剂为标准样品。用适当溶剂溶解后，配制成 1～10mg/mL 浓度的溶液。按上述操作方法点样、展开、显色，将得到的谱图用彩色摄影或彩笔记录下来。

2.6.4 结果判别

参照标准谱图与试样谱图进行比较，按斑点的颜色、形状及 R_f 值，初步确定促进剂类别，然后用预测的促进剂，选择合适的溶剂溶解配成溶液，在同一块薄层板上将试样抽出液与预测的促进剂或转化物按上述操作方法点样、展开、显色，进行对比，方可最终确定结果。

2.6.5 展开剂及显色剂的选择

由于试样中所含促进剂类别不同，鉴定时应分别对各类促进剂选用相应的展开剂及显色剂。

秋兰姆类促进剂随着橡胶的硫化，很易转化并与胶料中的氧化锌发生化学反应，生成相应的二硫代氨基甲酸的锌盐，所以鉴定硫化橡胶时往往得到此类促进剂相应转化物的斑点。展开剂选用甲苯-无水乙醇-浓氨水混合液（100＋0.5＋0.05，体积比），或甲苯-丙酮-浓氨水混合液（100＋10＋0.2，体积比），或正己烷-甲苯-无水乙醇混合液（30＋58＋12，体积比）。显色剂选用 0.2%的 2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液及缓冲喷雾剂（23.4g 四硼酸钠和 3.5g 氢氧化钠溶于 1000mL

蒸馏水中)，或1%五水合硫酸铜水溶液。对于所有秋兰姆二硫化物及其盐类，当以硫酸铜为显色剂时，均在浅蓝色的底板上由亮黄色变成淡绿色。

鉴定胍类促进剂时，选用甲苯-无水乙醇-冰醋酸混合液（60＋30＋10，体积比）为展开剂，5%漂白粉水溶液为显色剂。二苯胍促进剂在白色的底板上显示蓝紫色或绿紫色的斑点，三苯胍、二邻甲苯胍和邻甲苯双胍的促进剂在白色底板上有浅红褐色变成深红褐色斑点。

次磺酰胺类促进剂在硫化橡胶中仅可检出以其分解产物形式存在的噻唑类化合物及相应的胺类化合物。例如对加入促进剂CBS（*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺）或促进剂DCBS（*N*,*N*-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺）的硫化橡胶分析时，可得到噻唑类促进剂的斑点及环己胺或二环己胺的斑点。

环己胺及二环己胺的鉴定方法：取剪细的硫化橡胶样品3.0～4.0g，用三氯甲烷或丙酮在常温下浸泡1h，选用甲苯-无水乙醇-冰醋酸混合液（60＋30＋10，体积比）或正己烷-甲苯-无水乙醇混合液（30＋58＋12，体积比）作为展开剂展开，选用0.2%（质量分数）苯并戊三酮乙醇溶液作为显色剂显色，然后在110℃±5℃的烘箱内烘约5min，显桃红色。

鉴定原料次磺酰胺类促进剂与噻唑类促进剂时，展开后用碘化钾-淀粉溶液[10%（质量分数）碘化钾，1%（质量分数）淀粉]显色剂显色，前者显蓝色，后者显白色。

鉴别原料及硫化橡胶中的硫化二苯并噻唑类促进剂与2-硫醇基苯并噻唑及其锌盐时，展开后用碘化钾-淀粉-硫酸溶液[10%（质量分数）碘化钾，1%（质量分数）淀粉，用稀硫酸酸化，控制pH值约为4～5]显色剂显色，前者显蓝色，后者显白色。

2.7 硫化橡胶中防老剂的分析方法

2.7.1 防老剂的鉴定

2.7.1.1 点滴呈色试验法鉴定防老剂

将2g试样剪细，用无水乙醇或其他适当溶剂进行抽提，防老剂均能溶于无水乙醇中，然后浓缩，过滤除去杂质，可采用小滴管尖端塞进脱脂棉，吸取试液即起过滤作用。取1～2滴浓缩液，置于白色点滴板上，加1滴显色剂，例如硝酸铈、利伯曼试剂、米隆试剂、硝酸-硫酸混合液（2＋50，体积比）、硝酸-硫酸混合液（50＋2，体积比）、氯化重氮对硝基苯、三氯化铁-铁氰化钾混合液和一氯化碘等。不同的防老剂呈现不同的颜色。

2.7.1.2 薄层色谱法鉴定防老剂

(1) 试液的制备 将2g试样剪细，用滤纸包好置于抽提器中，用无水乙醇或其他适当溶剂抽提2～4h，滤去杂质，滤液浓缩备用。

(2) 色谱条件

① 氧化铝干板 将浓缩液用毛细管滴在三氧化二铝薄层板上，用苯-乙酸乙酯混合液（5+1，体积比）和苯两种展开剂展开，待展开剂挥发后，将薄层板置于碘蒸气中显色，不同的防老剂呈现不同的 R_f 值和斑点。应同时做已知标样对照试验。

② 硅胶 G 薄层板 将浓缩液用毛细管点于硅胶 G 薄层板上，用甲苯-无水乙醇-氨水混合液（100+0.5+0.05，体积比）或甲苯-丙酮-浓氨水混合液（100+10+0.2，体积比）作为展开剂，先用 2% 的 2,6-二氯苯醌氯酰亚胺乙醇溶液 [0.2%（质量分数），使用时配制或配制后保存于冰箱中] 作为显色剂喷淋，晾干后再用缓冲喷雾剂（23.4g 四硼酸钠和 3.5g 氢氧化钠溶于 1000mL 蒸馏水中）喷淋，斑点颜色即可显现。各种防老剂呈现不同的 R_f 值及斑点颜色。具体操作步骤与薄层色谱法鉴定促进剂相同。

无论氧化铝干板还是硅胶 G 板均需要参照各自试验的标样谱图。按斑点颜色、形状和 R_f 值，初步确定防老剂的类别，再以同样的方法与已知标样防老剂间隔点样进行对比试验。

2.7.2 光度计法测定防老剂

将硫化胶试样剪成细条，在炼胶机上冷轧 5～10min，压成絮片或剪成 $1mm^3$ 的胶粒。然后称取 0.2～1g（精确至 0.0002g）置于 250mL 具有冷凝管的锥形烧瓶中，加 30mL 乙醇，于水浴或电热板上煮沸抽提 30min，连续抽提三次，将抽出液合并于 100mL 容量瓶中，并用乙醇洗锥形瓶和试样，洗涤液并入同一容量瓶中，冷却至室温，用乙醇稀释至刻度，摇匀。准确吸取 1mL 上述溶液，置于 25mL 容量瓶中，以分光光度计测量不同防老剂的光密度，不同的防老剂要选择其特定的吸收波长，防老剂 H 为 448nm，防老剂 4010NA 为 425nm，防老剂 4010 为 425nm。由测得的光密度值从相应的防老剂标准曲线中查得溶液的浓度，然后计算防老剂的含量。防老剂含量按公式(2-41) 计算：

$$防老剂含量(\%)=\frac{250c}{VG}\times 100 \qquad (2\text{-}41)$$

式中，c 为从标准曲线上查得的防老剂浓度，mg/mL；V 为从 100mL 容量瓶中吸取抽出液的体积，mL；G 为试样质量，g。

如果硫化橡胶中存在两种或两种以上防老剂并用的情况，则先用三氧化二铝柱层分离方法或薄层色谱分离方法分离试样，然后用分光光度法测定。

2.8 橡胶中炭黑含量的测定

2.8.1 硝酸消化法测定炭黑含量

2.8.1.1 方法概要

将抽提过的样品用热硝酸消解。橡胶样品被氧化成可溶碎片。碳和不溶于酸

的填料被过滤掉。洗涤、干燥、称重、燃尽碳，失去的质量表示炭黑含量。

本方法适用于可被硝酸降解成可溶于水、丙酮或三氯甲烷中碎片的不饱和碳链的“R”系橡胶。

2.8.1.2 分析步骤

（1）抽提约 0.5g 样品。对于硫化胶样品，用丙酮-三氯甲烷混合溶剂抽提；对于未硫化胶样品，则用丙酮抽提。

（2）将样品转移到 250mL 烧杯中，在蒸汽浴上加热除去三氯甲烷，加几毫升硝酸，停放约 10min。小心加入至少 50mL 硝酸，同时冲洗烧杯壁。在蒸汽浴上至少加热 1h。在加热最后阶段表面应没有较多气泡和泡沫。趁热把液体倒入古氏坩埚中，小心倾倒，尽可能地将不溶物保留在烧杯中。用抽气法慢慢过滤。用热硝酸很好地洗涤（注意：在此时倒空吸滤瓶）。用丙酮和丙酮-三氯甲烷混合溶剂（1+1，体积比）洗涤，直至滤液无色为止。在烧杯中加入 35mL 氢氧化钠溶液（300g NaOH/L），在蒸汽浴上消解 10min。若不存在硅酸盐，可以省略用碱处理的步骤。用热水将溶液稀释至 60mL，在蒸汽浴上加热，过滤，用热氢氧化钠溶液（175g NaOH/L）充分洗涤（注意：尤其对某些合成胶制品，用氨水部分或全部中和硝酸有利于过滤；若炭黑颗粒过分分散，难以过滤，用氨水部分中和且同时加三价阳离子或阴离子同样有利于炭黑粒子的成团）。

（3）用热盐酸溶液将残渣洗入坩埚中，必要时可用橡胶淀帚。若有必要，最后可用温盐酸溶液（1+7，体积比）转移，用氨水中和最后的洗涤液，并用铬酸钠溶液（100g Na_2CrO_4/L）检验是否存在铅，若存在铅，继续用热盐酸溶液洗涤。最后用温盐酸溶液（1+7，体积比）洗涤，取下坩埚，注意应小心地拿外壁，要求保持绝对干净。在 110℃的空气浴上干燥 1.5h，冷却。称重，记为 a。在 550～600℃的马弗炉中除尽碳，再称重，记为 b。这两个质量差值近似等于样品中以炭黑形式存在的碳的质量的 105%。

2.8.1.3 结果的计算与表示

炭黑含量以质量分数 D 计，按公式(2-42) 计算：

$$D(\%)=\frac{a-b}{1.05c}\times 100 \tag{2-42}$$

式中，a 为灼烧前坩埚和剩余物的质量，g；b 为灼烧后坩埚和灰分的质量，g；c 为样品的质量，g。

2.8.2 热解法测定炭黑含量

2.8.2.1 方法概要

称取一定量抽提过的橡胶样品，置于石英舟中，在 800～900℃的氮气流中进行热解。含有非挥发性残渣的石英舟被冷却、称重。然后在空气中烧尽炭黑。再称舟和其中物质的质量。失去的质量表示炭黑的质量。

本方法适用于不含卤素或氮、铅盐、酚醛树脂的“R”系橡胶和“M”系橡胶，以及在热解条件下不形成含碳残渣的其他橡胶。

2.8.2.2 分析步骤

（1）称取约0.2g样品，精确到0.1mg。用滤纸包好，用丙酮抽提约4h。若存在沥青或其他丙酮不溶物时，除未硫化胶外，均用三氯甲烷抽提4h。在空气中或在70℃烘箱中干燥。

（2）将干燥后的样品置于石英舟中，将石英舟放到电热管式炉的燃烧管冷区，用一密封接头关闭入口。通过流量计接通无氧的氮气。以约200mL/min的速度通氮气5min，然后将氮气流速减小至100mL/min，在5min内慢慢将石英舟移至燃烧管的中心加热区，保持5min。然后将石英舟移至燃烧管的冷端，继续通氮气，冷却10min。将石英舟从燃烧管内取出。在干燥器中冷却。称重，精确到0.1mg。

（3）把石英舟放在800～900℃马弗炉中，直到所有碳被烧尽。在干燥器中冷却，称重。精确至0.1mg。

注意：热解应在通风橱中完成。若不可能，要从管子出口端引导挥发气体进入排风橱或冷凝阀。二甲苯或其他烃类溶剂也可用来吸收热解产物。

2.8.2.3 结果的计算与表示

炭黑含量以质量分数D计，按公式(2-43）计算：

$$D(\%)=\frac{A-B}{C}\times 100 \tag{2-43}$$

式中，A为在氮气流中热解后燃烧舟和残渣的质量，g；B为在空气中灼烧后燃烧舟和残渣的质量，g；C为样品的质量，g。

2.9 无机元素的测定

2.9.1 无机元素的鉴定

2.9.1.1 方法概要

橡胶样品经灰化除去有机物，得到相应的氧化物、盐类等物质。再借助于这些物质在酸中溶解性能的差异进行分离，并采用经典的化学定性方法进行鉴定。

2.9.1.2 分析步骤

（1）试液的准备 称取2～3g剪碎的试样，将试样制成灰分（如灰分呈蓝绿色，可能有钴存在），加5mL乙酸溶液（1mol/L），加热至沸腾，静止，取上层清液（试液A）鉴定钙离子、镁离子、锌离子、铅离子。残渣用乙酸溶液洗涤两次，加5mL盐酸，加热溶解，静止，取上层清液（试液B）鉴定铁离子、铝离子、锑离子。残渣用盐酸洗涤两次，再用蒸馏水洗至中性，干燥后移入铂坩埚，

加 4g 等量的无水碳酸钠、无水碳酸钾混合物，搅拌均匀，放入 800℃的高温炉中熔融至透明，冷却，加 5mL 盐酸溶液（试液 C）鉴定钡离子、钛离子和硅酸根离子，见图 2-17。

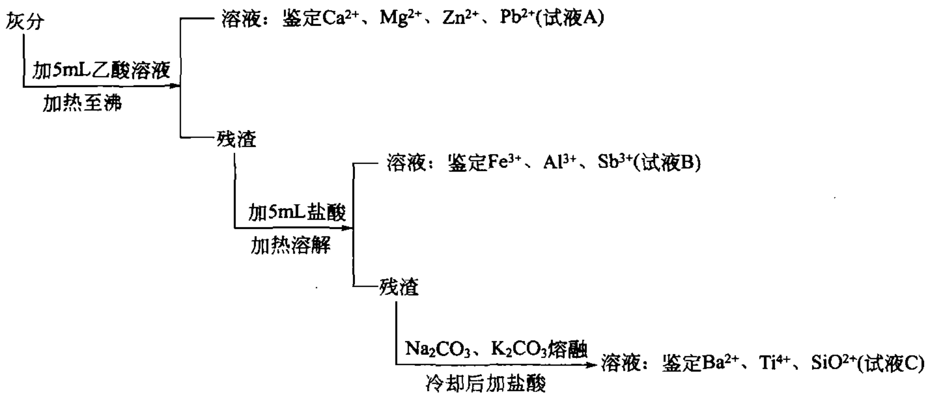


图 2-17 离子鉴定流程

(2) 鉴定

① 钙离子的鉴定　取 1mL 试液 A 于试管中，加 3～5 滴氨水调至弱碱性。如出现沉淀，离心后取其清液，加入 0.5mL 草酸铵饱和溶液，加热，如出现白色沉淀，表示有钙离子存在。

② 镁离子的鉴定　取 2～3 滴试液 A，置于白色点滴板上，加 3～5 滴氢氧化钠溶液（ρ=250g/L）调节溶液至强碱性。然后加入 1～2 滴镁试剂 Ⅰ 溶液（对硝基苯偶氮间苯二酚溶液，ρ=0.01g/L），用玻璃棒搅拌，如有天蓝色沉淀生成，表示有镁离子存在。

③ 锌离子的鉴定　取 2～3 滴试液 A，置于白色点滴板上，加一滴硫酸铜溶液（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$，ρ=1g/L）、1 滴硫氰酸汞铵溶液（ρ=20g/L），用玻璃棒搅拌并摩擦点滴板，慢慢产生紫色沉淀，表示有锌离子存在。

④ 铅离子的鉴定　取 1～2 滴试液 A（如按含卤素橡胶制取灰分的试样，则取试液 B），置于白色点滴板上，加 1～2 滴铬酸钾或重铬酸钾溶液（ρ=100g/L），如产生黄色沉淀，表示有铅离子存在。此沉淀易溶于强碱，难溶于硝酸溶液，不溶于氢氧化铵及乙酸。

⑤ 铁离子的鉴定　取 2～3 滴试液 B，置于白色点滴板上，加入 1～2 滴亚铁氰化钾溶液（ρ=100g/L），如有深蓝色沉淀生成，表示有三价铁离子存在。

⑥ 铝离子的鉴定　在滤纸条上滴 1 滴亚铁氰化钾溶液，烤干后加 1 滴试液 B，将滤纸放在浓氨水瓶口熏 1～2min，然后加 1 滴茜素磺酸钠溶液于滤纸的潮湿斑点上。再用氨熏，小心烤干滤纸条，如滤纸上呈现玫瑰红环，表示有铝离子存在。

⑦ 锑离子的鉴定　取 2～3 滴试液 B，置于白色点滴板上，加一小粒固体亚

硝酸钾，待剧烈作用停止后，加 1～2 滴罗丹明 B 溶液（$C_{28}H_{31}ClO_3N_2$ 溶液，ρ=0.1g/L)，如溶液变紫色，表示有锑离子存在。

⑧ 钡离子的鉴定　将试液 C 用氨水调节 pH 值到 6～8，取 1 滴点在滤纸上，加 1 滴玫瑰红酸钠溶液（$C_6O_6Na_2$ 溶液，ρ=5g/L)，如出现红褐色斑点，再用盐酸溶液（0.1mol/L）润湿斑点呈鲜红色，表示有钡离子存在。

⑨ 钛离子的鉴定　取 2mL 试液 C 置于试管中，逐滴加入约 1mL 过氧化氢，同时振荡。如溶液呈现金黄色，再加氟化钾溶液，如黄色消失，表示有钛离子存在。

⑩ 硅酸根离子的鉴定　取 2 滴试液 C 置于试管中，加 2 滴钼酸铵溶液，微微加热，待冷却后加 1 滴联苯胺-乙酸溶液（1g/L）和 3～8 滴乙酸钠饱和溶液，如呈蓝色，表示有硅酸根离子存在。

钼酸铵溶液的配制：溶解 6g 钼酸铵于 15mL 水中，加入 5mL 氨水；此溶液微微加热，再加入 24mL 浓硝酸、57mL 蒸馏水搅拌混匀，静置过夜后使用。

2.9.2 无机元素的测定

2.9.2.1 铜含量的测定

(1) 原子吸收光谱法测定橡胶中的铜含量

① 方法概要　试样在 550℃±25℃或 800℃±25℃下进行灰化。将灰分溶解于盐酸中，以铜空心阴极灯作发射光源，用原子吸收光谱仪，在波长 324.7nm 处进行测定。如含有硅酸盐，应采用硫酸和氢氟酸除硅。

② 铜标准溶液的配制　1mol/mL 铜标准溶液：称取 1.0000g 电解铜（纯度≥99.9%），溶解于 50mL 盐酸中，边搅拌边缓慢滴加 15mL 30%（质量分数）过氧化氢溶液，防止沸腾。在水浴上加热至铜完全溶解，待过氧化氢全部分解，冷却后转移至 1000mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。10μg/mL 铜标准溶液：吸取 1mol/L 铜标准溶液 10mL 于 1000mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

③ 分析步骤

a. 试样的灰化　称取约 10g 剪细的试样，精确至 0.1mg，置于容量合适的瓷坩埚中。在 550℃±25℃下灰化。如果试样炭黑含量较高，在 550℃±25℃下灰化一段时间后，可升温至 800℃±25℃继续灰化。直至碳质完全除去。

b. 灰分的溶解　试样灰化后冷却至室温，加 20mL 盐酸（ρ=1.18g/mL)，在水浴上加热约 15min，加热时注意不要让溶液沸腾。灰分溶解后，冷却至室温，将溶液转移至 50mL 的容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

若灰分不能完全溶解，可按下列步骤操作：用水将溶液及残渣转移到铂坩埚（或聚四氟乙烯坩埚）中，在水浴上蒸发近干，然后加几滴硫酸（ρ=1.84g/mL）和 5mL 氢氟酸（ρ=1.13g/mL)，在通风橱里用电热板或砂浴加热，蒸发至干，加热时不断用铂棒或聚四氟乙烯棒搅拌。按此步骤重复两次以上。待试样冷却至

室温，加 20mL 盐酸，加热 10min，冷却后用水将溶液转移到 50mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

若有不溶物，测定前用玻璃砂芯漏斗过滤。

c. 空白溶液的制备 按相同的步骤制备空白溶液。

d. 标准曲线的绘制 将 0mL、5mL、10mL、20mL、50mL 的 10μg/mL 铜标准溶液分别加入到 5 个 100mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，分别成为 0μg/mL、0.5μg/mL、1μg/mL、2μg/mL、5μg/mL 的铜系列标准溶液。启动原子吸收光谱仪，使仪器充分稳定，将波长调至 324.7nm 处，选择仪器最佳测试条件。按顺序吸取铜系列标准溶液，测其吸光度。测定标准溶液、空白溶液和试样溶液时，吸液速度应保持恒定。每测一次，需吸水清洗燃烧器。以铜标准溶液的浓度为横坐标，以相应的经过空白校正过的铜标准溶液的吸光度为纵坐标作图，即得标准曲线。

e. 试液吸光度的测定 按相同的测试条件，每种试液测两次，在相同条件下做空白试验。

如果试液的吸光度大于铜标准溶液的最大吸光度，可用水适当稀释，使试液的吸光度落在标准曲线的线性范围内，然后再测其吸光度。

④ 结果的计算与表示

a. 试样的铜含量以质量分数（X）表示，若直接从标准曲线中查出试液的铜浓度，按公式(2-44) 计算：

$$X=\frac{\rho_t-\rho_b}{200m}\times f \tag{2-44}$$

式中，ρ_t 为从标准曲线中读出的试液铜浓度，μg/mL；ρ_b 为从标准曲线中读出的空白溶液铜浓度，μg/mL；m 为试样质量，g；f 为稀释系数。

b. 试样的铜含量以质量分数（X）表示，若不直接从标准曲线中查出试液的铜浓度，按公式(2-45) 计算：

$$X=\frac{\rho_t'-\rho_b'}{200m}\times f \tag{2-45}$$

$$\rho_t'=\frac{A_t\rho_n}{A_n} \tag{2-46}$$

$$\rho_b'=\frac{A_b\rho_n}{A_n} \tag{2-47}$$

式中，ρ_t'为试液中的铜浓度，μg/mL；ρ_b'为空白溶液中的铜浓度，μg/mL；A_t 为试液的吸光度；A_b 为空白溶液的吸光度；A_n 为最接近于试液的标准溶液的吸光度；ρ_n 为与 A_n 对应的铜标准溶液的铜浓度，μg/mL；m 为试样质量，g；f 为稀释系数。

(2) 二乙基二硫代氨基甲酸锌光度法测定橡胶中的铜含量

① 方法概要 试样经灰化或用浓硫酸和硝酸消解，用柠檬酸铵络合存在的铁，然后除去析出的钙（如果含有析出钙），用氨水将溶液调为碱性后，与二乙

基二硫代氨基甲酸锌的 1,1,1-三氯乙烷溶液一起振荡，萃取出黄色铜络合物，测定溶液的吸光度，由标准曲线求出铜含量。

② 分析步骤　试样量的选取依据其铜含量，所选量应使吸光度读数为 0.3～0.8，当铜含量非常低时，其读数至少是空白吸光度的 10 倍，试样量的确定主要依赖于经验。

a. 试液的制备　测定胶样中铜含量可用灰化法或酸煮解法制备试液，若橡胶中含卤素则应采用酸煮解法制备试液。

(a) 灰化法　称取 10g 剪碎的试料，精确至 0.001g，置于瓷坩埚中，先在电炉上缓缓加热，使有机组分分解至无浓烟逸出，在不使其着火的情况下移入 950℃±25℃的马弗炉中，灰化完全，取出坩埚，冷却。加少量水润湿灰分，然后加入 20mL 盐酸-硝酸混合溶液，覆盖表面皿，在 100℃左右加热 30～60 min。若灰分完全溶解，将溶液倒入小锥形瓶中，待继续试验。

如果灰分没有完全溶解或已知存在硅酸盐，则重新取试样置于铂坩埚中灰化。灰化后加几滴硫酸，加热至冒烟。冷却后，再加 3 滴硫酸和 5mL 氢氟酸。在电炉上加热，同时用铂棒（或聚四氟乙烯棒）不时搅拌蒸发至干。重复该操作两次或直至无四氟化硅白烟存在，表明所有硅酸盐被除尽。将坩埚冷却，用少量水润湿坩埚内容物，加 20mL 硝酸-盐酸-水混合酸溶液（1+2+3，体积比），覆盖表面皿，在约 100℃下加热 30～60min。将溶液定量转移至一小锥形瓶中，待继续试验。

(b) 酸煮解法　称取 2g 剪碎的试料，精确至 0.001g，置于长颈烧瓶中，加入 4mL 硫酸、3mL 硝酸，加热长颈瓶进行消解。如果反应激烈，可将长颈瓶置于冷水中冷却，一旦反应减弱，继续缓慢加热混合物至无激烈反应发生，然后提高温度加热至混合物呈现黑色。加 1mL 硝酸，每次加入后加热至呈现黑色。重复这样的处理至溶液变为无色或浅黄色，而且进一步加热溶液不再呈现黑色为止。如果延长酸消解时间，可加 1mL 硫酸，防止烧瓶中内容物结块。为了破坏最后的微量有机物，冷却混合物，并加入 0.5mL 过氧化氢（30%，质量分数）和 2 滴硝酸，然后加热溶液至发烟，重复上述步骤 2～3 次，直至溶液的颜色不再进一步减褪为止。溶液冷却后用 10mL 的水稀释，并蒸发至发烟，最后将溶液冷却，加入 5mL 的水。如果溶液中没有不溶物，则将酸消解液移至 250mL 锥形瓶中，并用 3 份 5mL 水冲洗长颈烧瓶，冲洗液并入锥形瓶中，待继续试验。

如果溶液中有不溶物，可用滤纸把上层消解液滤入一个锥形瓶中，尽可能将不溶物残渣保留在长颈烧瓶中，加入 5mL 盐酸溶液 [$c(HCl)=5mol/L$] 于长颈烧瓶中，加热溶液至开始沸腾，剧烈旋转摇晃冲洗瓶壁，然后将瓶中内容物过滤，滤液并入锥形瓶中，用 3 份 5mL 的水冲洗长颈烧瓶，冲洗液过滤后也并入锥形瓶中，待继续试验。

b. 在待继续试验的锥形瓶中加入 5mL 柠檬酸溶液（50g 柠檬酸溶于 100mL 水中）。冷却时若溶液保持澄清，则用氨水溶液（25%，质量分数）逐滴进行中

和至刚呈碱性；若冷却时有硫酸钙结晶析出，则进一步冷却溶液至 10℃左右进行过滤，滤液收入第二个锥形瓶中，在用氨水溶液中和前，用 3 份 2mL 的冷却水清洗过滤物。溶液冷却后，移入分液漏斗中再加 2mL 氨水溶液。然后用水稀释至 40mL 左右，用移液管加入 25mL 二乙基二硫代氨基甲酸锌-三氯乙烷溶液。振荡分液漏斗 2min，分层后立即将 1,1,1-三氯乙烷层放入装有 0.1g 无水硫酸钠的 100mL 带塞烧瓶中，若静置 30min 后，仍呈浑浊状，可再加入少量无水硫酸钠直至溶液变澄清为止。

二乙基二硫代氨基甲酸锌溶液的制备：称取 1g 二乙基二硫代氨基甲酸锌溶于 1L 1,1,1-三氯乙烷中。如果没有二乙基二硫代氨基甲酸锌，可以将 1g 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶于水中，加入 2g 硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$），在 250mL 分液漏斗中用 100mL 的 1,1,1-三氯乙烷，萃取出所生成的二乙基二硫代氨基甲酸锌，放出 1,1,1-三氯乙烷层，并用 1,1,1-三氯乙烷稀释至 1L。本试剂应储存于棕色瓶中，有效时间六个月。

c. 取 1,1,1-三氯乙烷层清液，倒入分光光度计比色池中，以 1,1,1-三氯乙烷为参比液，采用制备标准曲线的波长测定试液的吸光度，减去空白溶液吸光度，以校正读数。

d. 空白溶液制法　用相同的试剂和相同的操作完成空白试验；不加试样，25mL 空白溶液的铜含量不超过 2mg/kg。

e. 标准曲线的制备　铜标准溶液的制备：称取 0.3930g 硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$），放入小烧杯中，用水溶解，加入 3mL 硫酸，将溶液移至 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，作为储备液。每毫升此溶液中含铜 0.1mg。用移液管吸取 10mL 铜标准溶液，放入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，每毫升此溶液中含铜 0.01mg，应在使用前由储备液新配制。

在六个烧杯中分别加入每毫升含铜 0.01mg 的铜标准溶液 0mL、2mL、4mL、6mL、8mL、10mL 和 1mL 硫酸、10mL 水、5mL 柠檬酸溶液，然后逐滴加入氨水溶液使之刚好呈碱性。冷却溶液，分别移入分液漏斗，各加 2mL 氨溶液，再用移液管加入 25mL 二乙基二硫代氨基甲酸锌-三氯乙烷溶液，振荡 2min，分层后立即将 1,1,1-三氯乙烷层放入盛有约 0.1g 无水硫酸钠的 100mL 带塞烧瓶中。如果静置 30min 后仍呈浑浊状态，应再加入少量无水硫酸钠。直至溶液澄清为止。若灰化时被腐蚀过的坩埚用氧化镁挂衬，则标准溶液中必须有同样数量的氧化镁存在。

取 1,1,1-三氯乙烷层清液，倒入分光光度计比色池中，以 1,1,1-三氯乙烷作参比液，测定在吸收波长为 435nm 左右的吸光度，减去空白溶液吸光度以校正读数。

以 25mL 溶液中铜含量（mg）对吸光度作标准曲线。标准曲线应定期进行校正。

③ 结果的计算与表示　试样中铜含量以 X（mg/kg）表示，按公式(2-48)

计算：

$$X=\frac{m\times 1000}{m_0} \tag{2-48}$$

式中，m 为标准曲线上查得的试样铜含量，mg；m_0 为试样质量，g。试验结果取两次测定的平均值。

2.9.2.2 锌含量的测定

(1) 原子吸收光谱法测定橡胶中的锌含量

① 方法概要　试样在 550℃±25℃下进行灰化。将灰分溶解于盐酸溶液中，以锌空心阴极灯作发射光源，用原子吸收光谱仪在波长 213.8nm 处进行测定。如含有硅化合物应采用硫酸和氢氟酸除硅。本方法适用于锌的质量分数为 0.05%以上的生胶、混炼胶及硫化橡胶。锌含量低时，调整试样质量或试液浓度，也可测定。

② 分析步骤

a. 试样的灰化　称取 0.1g 剪细的试样，精确至 0.1mg，置于容量合适的瓷坩埚中，在 550℃±25℃下灰化完全。对于含卤素的橡胶，称取 0.1g 剪细的试样，精确至 0.1mg，置于 250mL 锥形瓶中，加入 10～15mL 硫酸，适当加热至试样分解。稍冷后，加入 5mL 硝酸，继续加热至试样完全分解，没有白色烟雾逸出。若试样飞溅严重时，应改用容量较大的锥形瓶。用 15mL 硝酸溶液，分数次将内容物转入瓷坩埚中。在电热平板或水浴上蒸干，移入高温炉，在 550℃±25℃下灰化完全。

b. 灰分的溶解　小心加入 20mL 盐酸溶液（1+2，体积比）到灰分中，进行溶解（注意碳酸盐分解引起的飞溅和起泡），再用 50mL 盐酸溶液（1+2，体积比）分数次把溶液和残渣移入烧杯中，加热 30min，若残余物全部溶解，将溶液移入 100mL 容量瓶中，用盐酸溶液（1+100，体积比）稀释至刻度，摇匀。若灰分不能完全溶解，则需重新称样，放入铂坩埚中，进行灰化。冷却后，加入几滴硫酸，在通风橱里用电热板或水浴加热至白烟。稍冷后加 3 滴硫酸和 5mL 氢氟酸（质量分数为 38%～40%），加热，蒸发至干，加热时不断用铂棒或聚四氟乙烯棒搅拌，按此步骤重复两次。待试样冷却至室温，加 30mL 盐酸溶液（1+2，体积比），用砂芯漏斗过滤，以盐酸溶液（1+2，体积比）洗涤，将滤液和洗涤液合并于 100mL 容量瓶中，用盐酸溶液（1+100，体积比）稀释至刻度，摇匀。

c. 空白溶液的制备　按相同的步骤制备空白溶液。

d. 标准曲线的绘制　将 0mL、5mL、10mL、20mL、30mL 的 10μg/mL 锌标准溶液分别加入到 5 个 100mL 的容量瓶中，用盐酸溶液（1+100，体积比）稀释到刻度，摇匀，分别成为 0μg/mL、0.5μg/mL、1.0μg/mL、2.0μg/mL、3.0μg/mL 的锌系列标准溶液，应现用现配。启动原子吸收光谱仪，使仪器充分稳定，将波长调至 213.8nm 处，选择仪器最佳测试条件。按顺序吸入锌系列标

准溶液，测其吸光度。测定标准溶液、空白溶液和试样溶液时，吸液速度应保持恒定，每测一次，须吸水清洗燃烧器。以锌标准溶液的浓度（μg/mL）为横坐标，以相应的经过空白校正过的锌标准溶液吸光度为纵坐标作图，即得标准曲线。

e. 试液吸光度的测定　按相同的测试条件，每种试液测两次，在相同条件下做空白试验。如果试液的吸光度大于锌标准溶液的最大吸光度，可用盐酸溶液适当稀释，使试液的吸光度落在标准曲线的线性范围内，然后再测其吸光度。为提高分析结果的准确性，可采用标准加入法。

③ 结果的计算与表示　试样的锌含量以质量分数 w_1 表示，若直接从标准曲线图中查出试液的锌浓度，按公式(2-49) 计算：

$$w_1(\%)=\frac{\rho_t-\rho_b}{m\times100}\times f \tag{2-49}$$

式中，ρ_t 为从标准曲线中读出的试液锌浓度，μg/mL；ρ_b 为从标准曲线中读出的空白溶液锌浓度，μg/mL；m 为试样质量，g；f 为稀释系数。若锌含量以氧化锌表示，其结果乘以 1.245。

如果试液的吸光度保持在标准曲线线性范围内，试样的锌含量以质量分数 w_2 表示，按式(2-50) 计算：

$$w_2(\%)=\frac{\rho_t'-\rho_b'}{m\times100}\times f \tag{2-50}$$

$$\rho_t'=\frac{A_t\rho_n}{A_n} \tag{2-51}$$

$$\rho_b'=\frac{A_b\rho_n}{A_n} \tag{2-52}$$

式中，ρ_t'为试液中锌含量，μg/mL；ρ_b'为空白溶液中锌含量，μg/mL；A_t 为试液的吸光度；A_b 为空白溶液的吸光度；A_n 为最接近于试液的标准溶液的吸光度；ρ_n 为与 A_n 对应的锌标准溶液的锌浓度，μg/mL；m 为试样的质量，g；f 为稀释系数。

(2) EDTA 滴定法测定橡胶中锌含量

① 方法概要　试样经灰化，溶解在盐酸中。若含二氧化硅则用氢氟酸和硫酸除去。加氯化铝和氟化铵使钙和镁以六氟合铝酸盐的形式沉淀，铁、钛和过量铝的干扰通过与氟离子生成络合物而消除或减小，大量铁的干扰可加 2,4-戊二酮进一步消除。最后以双硫腙和亚甲基蓝为指示剂，用 EDTA 二钠盐标准溶液滴定锌。

② 分析步骤

a. 称取试样 1g，精确至 0.1mg。将该试样置于铂坩埚中进行灰化。冷却坩埚，在灰分中加 10mL 水和 10mL 盐酸加热煮沸，将坩埚中的内容物转移到 250mL 烧杯中，并用玻璃棒捣碎任何结团的灰块，然后冷却。如果冷却后有不溶残渣存在，用定量滤纸过滤残渣，保留滤液。把不溶残渣和滤纸一并置于另一

铂坩埚中，加 2mL 硫酸，然后在电炉上加热挥发剩余的硫酸。再将此坩埚移入 550℃±25℃的马弗炉中灼烧至碳完全氧化为止，得到纯净的灰分。在通风橱中加 5～10 滴硫酸润湿残渣，加 5mL 氢氟酸加热直至冒烟，表明硫酸已分解，立即停止加热。重复上述处理两次。将坩埚中的内容物加 20mL 盐酸溶液（1+2，体积比），加热煮沸，冷却后过滤，并入保留的滤液中，用蒸馏水洗涤坩埚，洗涤液也并入滤液中。如果需要，可蒸煮该溶液或滤液至约 50mL，冷却后转移到 100mL 容量瓶中，加水至刻度。

b. 试样若含有卤素橡胶则用酸消解法处理及制备试液。称取试样 1g，精确至 0.1mg，置于凯氏烧瓶中，加 10mL 硫酸，缓慢加热直至试样完全裂解。小心加入 5mL 硝酸。如果反应变得过于剧烈，将烧瓶放入盛冷水的烧杯中冷却，并在室温下放置至少 2h 以后再重新加热。一旦初始反应平静下来，再缓慢加热混合物直至不再发生激烈反应，并提高加热温度直至反应物变黑。

加 1mL 硝酸，并加热至进一步变黑。再继续这种处理，直到溶液变成无色或浅黄色。

如果消解时间较长需要再加约 1mL 硫酸以防烧瓶内容物固化。如果消解液中没有不溶物，冷却，加 0.5mL 过氧化氢溶液和 2 滴硝酸加热至发烟。重复上述操作直至溶液不再褪色。冷却，再加 10mL 水稀释，并加热至发烟。溶液冷却后，加 20mL 盐酸溶液（1+2，体积比），将酸消解液转移到 100mL 容量瓶，每次用 5mL 水洗涤凯氏烧瓶，洗涤三次，洗液也并入容量瓶中，用水稀释至刻度。如果消解液中含有不溶物，冷却，将消解液连同残渣转入铂坩埚。用 3 份 5mL 水洗涤烧瓶，蒸发至干，然后灼烧至所有的碳燃净。在通风橱中加 5～10 滴硫酸润湿残渣，加 5mL 氢氟酸加热直至冒烟，表明硫酸已分解，立即停止加热。重复上述处理两次。将坩埚中的内容物加 20mL 盐酸溶液（1+2，体积比），加热煮沸，冷却后过滤于 100mL 容量瓶中，用蒸馏水洗涤坩埚，洗涤液也并入 100mL 容量瓶中，并用水稀释至刻度。

c. 按表 2-6 选择吸取定量试液于 250mL 锥形瓶中。

表 2-6 试液量选取

氧化锌估计含量/%（质量分数）	试液量/mL	所使用滴定管的容量/mL
≤3	25	10
3～8	10	10
>8	10	50

d. 如果需要，稀释该试样量至 25mL，加 2mL 氯化铝溶液 [$c(AlCl_3\cdot 6H_2O)=0.1mol/L$]、5mL 氯化镁溶液 [$c(MgCl_2\cdot 6H_2O)=0.1mol/L$] 和 10mL 氟化铵溶液 [$c(NH_4F)=3mol/L$]，滴加氨水至碱性。用约 1mL 硫酸酸化，煮沸 30s，冷却至室温。滴加氨水调节至 pH=7，再多加 0.5mL。加 20mL 缓冲溶液（在水中溶解 60g 冰醋酸和 77g 乙酸铵，稀释至 1000mL）、60mL 丙酮

和 5mL 2,4-戊二酮-丙酮溶液（10%，体积分数）。在冰浴中冷却后加 5 滴双硫腙指示剂（1g/L 丙酮溶液）和 1 滴亚甲基蓝指示剂（1g/L 乙醇溶液）。

用 EDTA 二钠盐标准滴定溶液 $[c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O)=0.01mol/L]$ 滴定至溶液呈黄绿色即为终点。

③ 结果的计算与表示　试样的锌含量 X 以氧化锌（ZnO）的质量分数表示，按公式(2-53）计算：

$$X(\%)=\frac{TV_2\times100\times100}{V_3m_2} \tag{2-53}$$

式中，T 为 EDTA 二钠盐标准滴定溶液的校正因子，ZnO g/mL；V_2 为滴定试样所消耗的 EDTA 二钠盐标准滴定溶液体积，mL；V_3 为所取试液体积，mL；m_2 为试样的质量，g。

2.9.2.3 铁含量的测定

(1) 原子吸收光谱法测定橡胶中的铁含量

① 方法概要　将试样进行灰化。灰分用盐酸溶解，若有硅酸盐存在，用硫酸和氢氟酸混合液分解除去。试样溶解后，配成适当浓度的试液，以铁元素空心阴极灯为光源，含量在 10mg/kg 以下，在 248.3nm 处测其吸光度，含量在 10～1000mg/kg 之间，在 372.0nm 处测其吸光度。根据在相同条件下测定系列铁标准溶液所得标准曲线，计算试样中的铁含量。

② 分析步骤

a. 试样的制备　用盐酸溶液洗涤试样以除去表面杂质，再用水洗涤后烘干置于干燥器中备用。用非铁制的切割工具磨碎或剪碎，称取 1.0g，精确至 0.1mg，置于坩埚中。若铁含量在 5mg/kg 左右，可增加试样质量，最大到 5.0g，以保证获得可靠的吸光度。若已知橡胶中有硅酸盐存在，则使用铂坩埚。

b. 试液的制备　将试样置于高温炉中进行灰化。如果灰分呈黑色，小心地用铂棒搅拌并继续加热使之烧尽。灰化后，让坩埚及灰分冷却至室温。小心加入 20mL 盐酸溶液（1+3，体积比）到灰分中，盖上表面皿，在水浴中加热 30min。把溶液和残渣一起转移到 250mL 锥形瓶中，加 50mL 盐酸溶液，加热 30min。如果残渣完全溶解，将溶液转移到 100mL 容量瓶中，用盐酸溶液稀释至刻度。若灰分没有完全溶解，若有硅酸盐存在，重新取样灰化，加入几滴硫酸并加热至发烟。冷却后再加 3 滴硫酸和 5mL 氢氟酸（ρ=1.13g/mL，质量分数为 38%～40%），置于通风橱中的电热板上或砂浴锅中加热，用铂棒搅拌直至蒸干，重复进行两次。冷却后加入 50mL 盐酸溶液，盖上表面皿加热 10min。过滤，并用盐酸溶液洗涤，合并滤液和洗涤液，转移到 100mL 容量瓶中。用盐酸溶液稀释至刻度后摇匀。

c. 标准曲线的绘制　称取 1.0000g 铁粉（纯度大于 99%）置于 250mL 锥形瓶中，用 100mL 的盐酸（ρ=1.19g/mL）和 10mL 的硝酸（ρ=1.42g/mL）混合液溶解，然后转移到 1000mL 的容量瓶中，用盐酸溶液稀释至刻度并摇匀，制

得 1000μg/mL 的铁标准溶液。用移液管移取 10mL 的 1000μg/mL 铁标准溶液加入 1000mL 容量瓶中，用盐酸溶液稀释至刻度后摇匀，制得 10μg/mL 的铁标准溶液。将 0mL、1mL、2mL、5mL、10mL、20mL、50mL、100mL 的 10μg/mL 铁标准溶液分别加到 8 个 100mL 容量瓶中，用盐酸溶液稀释至刻度后摇匀，成为铁浓度分别是 0μg/mL、0.1μg/mL、0.2μg/mL、0.5μg/mL、1.0μg/mL、2.0μg/mL、5.0μg/mL、10.0μg/mL 的系列铁标准溶液。开启光谱仪，使仪器充分稳定。把波长调至 248.3nm（0.1～1μg/mL）或 372.0nm（1～10μg/mL），根据仪器的特性把测试条件调到最佳。连续吸取不同铁浓度标准溶液到燃烧器火焰中去。每一溶液的吸光度测两次，取平均读数。每一次测量后，吸取水清洗燃烧器。以系列铁标准溶液的铁浓度作为横坐标，经空白溶液矫正过的相应标准溶液的吸光度作为纵坐标作图，即得标准曲线。

d. 试样溶液的测定　按同样的步骤，在 248.3nm 或 372.0nm 波长处测定试样溶液的吸光度。如果试样溶液的吸光度高于 10.0μg/mL，需准确移取 V 体积的试样溶液于 100mL 的容量瓶中，用盐酸溶液稀释至刻度，重新测定。

用不含试样的盐酸溶液作为空白溶液，平行测定其吸光度。若试样的制备使用了硫酸和氢氟酸，制备空白溶液时也要加入相同量的混合酸。

③ 结果的计算与表示　直接从相应的标准曲线上读取试样溶液的铁浓度。试样中铁含量 X 以每千克试样中以毫克计的铁的质量表示，按公式(2-54)计算：

$$X(\mathrm{mg/kg})=\frac{\rho_t-\rho_b}{m}f\times 100 \tag{2-54}$$

式中，ρ_t 为试样溶液从标准曲线上读取的铁浓度，μg/mL；ρ_b 为空白溶液从标准曲线上读取的铁浓度，μg/mL；m 为试样的质量，g；f 为试样溶液的稀释因子，$f=100/V$，其中 V 是吸出的试样溶液的体积，mL。

(2) 1,10-菲啰啉光度法测定橡胶中的铁含量

① 方法概要　橡胶试样经灰化后以盐酸溶解，若有不溶性残渣用硫酸和氢氟酸除硅。用缓冲溶液调节 pH 值约为 5，再用盐酸羟胺和 1,10-菲啰啉溶液处理、显色，形成红色铁络合物，用分光光度计在 510nm 波长处测吸光度，并根据标准曲线，求出试样的铁含量。本方法适用于铁含量在 5.0～1000mg/kg 的生胶、混炼胶和硫化橡胶。对于较高或较低的铁含量的样品可通过适当调整试样质量或试液的浓度进行测定。

② 分析步骤

a. 试液的制备　称取混炼胶或硫化胶试样 0.5～2g，精确至 0.1mg；若是生胶称取 10g，精确至 0.01g，置于坩埚中，在 550℃±25℃灰化，待灰化完全后，将坩埚移出高温炉。冷却后，加入 5mL 盐酸溶液和 5mL 水，置于水浴上溶解并蒸发至 1～2mL，如果溶液呈橘黄色，表明有大量的铁存在，再加入 5mL 盐酸溶液，使溶解完全并蒸发至 1～2mL。用少量水稀释溶液并过滤至 50mL 容量瓶

中。若无残渣，用水稀释至刻度，摇匀。若有残渣，需在铂坩埚中重新称取试样并灰化，然后在950℃±25℃灼烧至灰化完全。冷却后，先加入几滴硫酸（ρ=1.84g/mL）和15mL氢氟酸（ρ=1.84g/mL，质量分数为38%～40%）在电炉上加热蒸干，重复此操作一次。然后加入5mL盐酸溶液（1+1，体积比）溶解，过滤至50mL容量瓶中。用水稀释至刻度，摇匀。

b. 标准曲线的绘制　称取0.7021g六水合硫酸亚铁铵（纯度99.9%），放入50mL烧杯中，用少量的水润湿，再加入3mL盐酸，使之溶解。然后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，成为100μg/mL铁标准溶液。用移液管吸取100μg/mL铁标准溶液10mL置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，成为10μg/mL铁标准溶液，应现用现配。

在7个50mL容量瓶中各加入1mL盐酸溶液（1+1，体积比）、10mL缓冲溶液（在约250mL水中溶解164g无水乙酸钠，并加入28.5mL冰醋酸，然后用水稀释至500mL，若该溶液浑浊，则应在使用时过滤）、1mL盐酸羟胺溶液（在适量水中溶解10g盐酸羟胺，并用水稀释至100mL）和10mL的1,10-菲啰啉溶液（在热水中溶解0.5g的1,10-菲啰啉，并用水稀释至500mL），并用移液管分别加入0mL、0.5mL、1mL、5mL、10mL、15mL、20mL铁标准溶液（10μg/mL），用水稀释至刻度，静置15min，将各溶液分别注入吸收池中，于波长510nm处，以空白溶液为参比溶液，测定吸光度。以50mL测定溶液中含铁量（μg）为横坐标，其相应吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

如果使用双光束仪器测量吸光度，则要将盛有空白溶液的吸收池放在参比光路中，以空白溶液作为基础，测量标准溶液的吸光度。

如果在绘制标准曲线时，缓冲溶液使参比溶液带色过深，则可用下列方法配制缓冲溶液：在200mL水中溶解80g氢氧化钠或106g无水碳酸钠，加入142.5mL密度为1.05g/mL的冰醋酸，并稀释该溶液至500mL。

c. 试样溶液的测定　吸取试样溶液（一般为2mL）到50mL容量瓶中，加入10mL缓冲溶液、1mL盐酸羟胺溶液和10mL的1,10-菲啰啉溶液，用水稀释至刻度，在室温下静置15min。按相同的操作步骤制备空白溶液。在510nm波长处，以空白溶液为参比溶液，测定吸光度。从标准曲线上查出铁的质量，单位为微克（μg）。

如果试液的吸光度大于最大的吸光度，可适当稀释，使试液吸光度落在标准曲线的线性范围内，然后再测其吸光度。

③ 结果的计算与表示　铁含量以铁的质量X_1计，单位以mg/kg表示，按公式(2-55)计算：

$$X_1(\text{mg/kg})=\frac{m_1}{m_E}\times f \qquad (2\text{-}55)$$

式中，m_1为标准曲线上查得试液中含铁的质量，μg；m_E为试样质量，g；f为试样溶液的稀释系数，f=50/V（V是吸取试液的体积，mL）。

铁含量若以质量分数 w_1 计，则按公式(2-56) 计算：

$$w_1(\%)=\frac{X_1}{10000} \tag{2-56}$$

2.9.2.4 六价铬检测方法

(1) 斑点法定性鉴定六价铬

① 方法概要　六价铬与二苯碳酰二肼反应生成红色或紫色的络合物，定性显示六价铬的存在。

② 斑点法显色液　称取 0.4g 1,5-二苯碳酰二肼，用 20mL 丙酮和 20mL 95%乙醇溶解后，加 20mL 磷酸和 20mL 水，混匀后保存于棕色瓶中。

③ 分析步骤　实验前，样品表面应无污染、指印或其他外来色斑。若表面有油膜，则应于试验前在室温下用干净的软布蘸取合适的溶剂除去油膜，或直接用合适的溶剂冲洗样品表面。不允许在超过 35℃的温度下强制干燥样品。不允许用碱液处理样品。滴加 1～5 滴显色液于样品表面，5min 内观察是否出现红色或紫红色斑点。若出现红色或紫红色斑点，表示样品可能存在六价铬，需进行定量测试；若不变色，表示样品中六价铬含量小于 2.0mg/kg。

(2) 二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬含量

① 方法概要　使用提取液把样品中的水溶性和水不溶性六价铬化合物提取出来，分离样品和提取液，提取液中的六价铬在酸性溶液中与二苯碳酰二肼反应生成紫色络合物，使用紫外可见分光光度计于最大吸收波长 540nm 进行分光光度法定量。本方法定量下限为 2.0mg/kg。

② 分析步骤

a. 提取液和缓冲液的准备

提取液的制备：称取 20.00g±0.05g 氢氧化钠和 30.00g±0.05g 无水碳酸钠，用水溶解并稀释至 1L；20～25℃下密封保存于聚乙烯塑料瓶中，保存期一个月。

缓冲液的制备：称取 87.09g 磷酸氢二钾和 68.04g 磷酸二氢钾溶于水中，转移至 1L 容量瓶中并用水稀释至刻度（pH=7）。

b. 样品提取液的制备　将样品粉碎至直径不超过 1mm、长度不超过 5mm 的细条状或粉末状样品。准确称取 5g 样品，精确到 0.0001g，置于锥形瓶中，加入 50mL 提取液、0.5mL 缓冲液，充分摇匀，盖上表面皿。在搅拌情况下升温至 90～95℃，保持 90～95℃至少 1h，使六价铬提取完全。在搅拌的情况下，使提取液逐步冷却至室温，用滤纸或滤膜过滤提取液，再用水洗涤锥形瓶和样品，滤液和洗涤液收集到烧杯中。滴加 10%（体积分数）硫酸溶液，控制溶液的 pH 值到 7.5±0.5，如果此时溶液出现絮状沉淀，用滤纸或滤膜过滤，留取滤液，转移至 100mL 容量瓶中，稀释至刻度。同时做空白试验。

可加入约 400mg 的无水氯化镁以抑制铬氧化反应的发生。也可加入 1～2 滴润湿剂，以增加样品在提取液中的湿润性。

定量吸取滤液到250mL的烧杯中，加入2mL 1,5-二苯碳酰二肼显色剂（称取0.5g二苯碳酰二肼溶于100mL丙酮，转移至棕色瓶中低温保存），加入一定量的水使溶液体积接近95mL，混匀，滴入10%（体积分数）硫酸，使滤液pH值达到2±0.5，此时将滤液全部转移至100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，放置5～10min，让显色反应完全。

c. 标准曲线的绘制　准确称取0.1414g经过105～110℃烘到恒重的重铬酸钾（有证标准物质），溶于水中，并定容至1000mL，成为50.0mg/L六价铬标准溶液。吸取10mL的50.0mg/L六价铬标准溶液于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，成为5.00mg/L六价铬标准溶液。分别吸取0mL、2mL、4mL、6mL、8mL、10mL的5.00mg/L六价铬标准溶液到100mL容量瓶中，加2mL显色剂，加入一定量的水使溶液体积接近95mL，混匀，滴加10%（体积分数）硫酸约2滴，使滤液pH值达到2±0.5，用水稀释至刻度。其六价铬浓度分别为0mg/L、0.1mg/L、0.2mg/L、0.3mg/L、0.4mg/L、0.5mg/L。摇匀，放置5～10min，让显色反应完全。以标准曲线零点作参比，测量标准溶液在540nm的吸光度值，以吸光度值对应浓度绘制标准曲线。

d. 测定样品提取液的吸光度　在同样条件下读取样品提取液的吸光度，根据标准曲线计算提取液中六价铬的浓度。如果样品提取液的吸光度超过标准曲线最高浓度点的吸光度，则应对样品提取液进行适当稀释后再测定。

标准溶液和样品提取液显色后的溶液应在添加显色剂后25min内测定完毕。

③ 结果的计算与表示　样品中六价铬含量按公式(2-57)计算：

$$X=\frac{(A-B)VN}{W} \tag{2-57}$$

式中，X为样品中六价铬含量，mg/kg；A为从标准曲线计算得出的样品提取液浓度，mg/L；B为从标准曲线计算得出的空白溶液浓度，mg/L；V为样品提取液定容体积，mL；N为样品提取液稀释倍数；W为样品称样质量，g。结果以两次测试平均值表示。

2.9.2.5 铅含量的测定

(1) 火焰原子吸收光谱法测定橡胶中铅含量

① 方法概要　试样经灰化或酸消解后，注入火焰原子吸收分光光度计中，在一定浓度范围内，铅原子在特定波长下的吸收值与其含量成正比，与标准系列比较对铅进行定量分析。本方法定量下限为铅5.0mg/kg。

② 分析步骤

a. 样品粉碎并混匀后根据实验室条件用以下方法消解。

(a) 微波消解法　准确称取0.5g样品，精确到0.0001g，置于消解罐中，加入7mL硝酸、1mL过氧化氢（分析纯），盖上盖子，拧紧外套，置入微波消解炉中微波消解。冷却至室温。取出消解罐，用滤纸或滤膜将溶液小心过滤转移至25mL容量瓶中，用水洗涤消解罐及盖子3～4次，洗涤液过滤并入容量瓶中，

定容至刻度。如果在滤纸或滤膜上有残留物，则需要用合适的手段（如 X 射线荧光）来确认其中是否含有目标元素。同时做试剂空白试验。如果样品中含有硅或钛元素，消解液可改为 5mL 硝酸、1mL 的氢氟酸（分析纯）和 1mL 过氧化氢（分析纯）。

(b) 干法灰化　不含卤族元素的聚合物样品：准确称取 2g 样品，精确到 0.0001g，置于坩埚中，先小火在可调式电热板上炭化至无烟，移入马弗炉，在 450℃±25℃灰化 6～8h。若个别试样灰化不彻底，则加 1mL 硝酸-高氯酸混合酸（4+1，体积比），在可调式电热板上小火加热，反复多次直到消解完全，冷却。用 5mL 硝酸（1+1，体积比）溶解，转移至 100mL 容量瓶中，定容至刻度。

含卤族元素的聚合物样品：准确称取 2g 样品，精确到 0.0001g，置于坩埚中，加入适量的硫酸，先小火在可调式电热板上加热至软化；再加入 5mL 硝酸，持续加热至完全分解；冷却后，移入马弗炉，在 450℃±25℃灰化 6～8h。冷却，用 5mL 硝酸（1+1，体积比）将灰分溶解，转移至 100mL 容量瓶中，定容至刻度。

若溶液中含有不溶物，则需要用离心或过滤来分离，并用合适的手段（如 X 射线荧光）来确认其中是否含有目标元素。同时做试剂空白实验。

(c) 湿法消解　准确称取 2g 样品，精确到 0.0001g，置于锥形瓶或高脚杯中，加 10mL 硝酸-高氯酸混合酸（4+1，体积比），加盖浸泡过夜，加一小漏斗在电炉上消解。若个别样品消解不彻底，补加硝酸-高氯酸混合酸，反复多次直到消解完全，冷却。用水将消解液转移至 100mL 容量瓶中，定容至刻度。同时做试剂空白实验。

b. 把原子吸收分光光度计调整至最佳状态。建议测定波长为 217.0nm、283.3nm 或 261.4nm，通带宽度 0.7nm，火焰为 C_2H_2-空气，氘灯扣背景。

c. 使用铅标准溶液（100mg/L 或者 1000mg/L），用 2%硝酸逐渐稀释，配成 0mg/L、0.10 mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L 的铅系列标准溶液。此系列标准溶液可在 4℃保存 1 个月。

d. 测定铅系列标准溶液的吸光度，以吸光度值对应浓度绘制标准曲线。同时测定消解液的吸光度值。

e. 根据标准曲线计算出消解液中铅的浓度。如果消解液中铅浓度超出标准曲线最高点浓度值，则应对消解液进行适当稀释后再测定。

③ 结果的计算与表示　样品中铅含量按公式(2-58) 计算：

$$X=\frac{(A-B)VN}{W} \tag{2-58}$$

式中，X 为样品中铅（Pb）含量，mg/kg；A 为从标准曲线计算得出的样液浓度，mg/L；B 为从标准曲线计算得出的空白溶液浓度，mg/L；V 为消解液定容体积，mL；N 为消解液稀释倍数；W 为样品质量，g。

结果以两次测试平均值表示。

(2) 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定橡胶中铅含量

① 方法概要　试样经灰化或酸消解后，引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中，在一定浓度范围，铅原子在特定波长下的发射强度与其含量成正比，与标准系列比较对铅进行定量分析。该方法的铅定量下限为 5mg/kg。

② 分析步骤

a. 样品消解：同火焰原子吸收光谱法测定橡胶中铅含量的消解方法。

b. 把电感耦合等离子体原子发射光谱仪性能调至最佳状态。建议测定波长为 220.353nm，也可选择 217.000nm、261.417nm、283.305nm。

c. 使用铅标准溶液（100mg/L 或 1000mg/L），用 2%硝酸逐级稀释，配成 0mg/L、0.10 mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L 的铅系列标准溶液。

d. 测定标准溶液发射强度，以发射强度对应浓度绘制标准曲线。同时测定消解液的发射强度。

e. 根据标准曲线计算出消解液中的铅浓度。如果消解液中铅浓度超过标准曲线最高点浓度值，则应对消解液进行适当稀释后再测定。

③ 结果的计算与表示　样品中铅含量的计算公式同公式(2-58)。结果以两次测试平均值表示。

2.9.2.6 镉含量的测定

(1) 火焰原子吸收分光光度计法测定橡胶中的镉含量　方法同火焰原子吸收分光光度计法测定橡胶中铅含量。本方法的镉定量下限为 2.5mg/kg。建议原子吸收分光光度计的测定波长为 228.8nm，也可选择 326.2nm，通带宽度 0.7nm，火焰为 C_2H_2-空气，氘灯扣背景。

镉系列标准溶液浓度分别为 0mg/L、0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.0 mg/L。

(2) 电感耦合等离子体原子发射光谱法　方法同电感耦合等离子体原子发射光谱法测定橡胶中的铅含量。本方法的镉定量下限为 2.5mg/kg。建议电感耦合等离子体原子发射光谱仪的测定波长为 226.502nm，也可选择 214.439nm、228.802nm、361.051nm。镉系列标准溶液浓度分别为 0mg/L、0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.0 mg/L。

2.9.2.7 汞含量的测定

(1) 原子荧光光谱法测定橡胶中汞含量

① 方法概要　试样经消解后，在酸性介质中，试样中汞被硼氢化钾（KBH_4）或硼氢化钠（$NaBH_4$）还原成原子态汞，由载气带入原子化器中，在汞空心阴极灯照射下，基态汞原子被激发至激发态，在去活化回到基态时，发射出特征波长的荧光，其荧光强度与汞含量成正比，与标准系列比较定量。本方法的汞定量下限为 1.5mg/kg。

② 分析步骤

a. 样品消解

(a) 微波消解法　试样经粉碎后，准确称取0.1g样品，精确到0.0001g，置于消解罐中。加入5mL硝酸、1.5mL过氧化氢、1.5mL氟硼酸(50%)，盖上盖子，拧紧外套，置入微波炉中微波消解。冷却至室温。取出消解罐，用滤纸或滤膜将溶液小心过滤转移至25mL容量瓶中，用水洗涤消解罐及盖子3～4次，洗涤液过滤并入容量瓶中，定容至刻度。如果在滤纸或滤膜上有残留物，则需要用合适的手段(如X射线荧光)来确认其中是否含有目标元素。同时做试剂空白实验。

(b) 湿法回流消解法　试样经粉碎后，准确称取1g样品，精确到0.0001g，置于锥形瓶中，加40mL硝酸、10mL硫酸，装上湿法回流装置，见图2-18。以10mL硝酸溶液(0.5mol/L)为吸收液，室温回流1h，加热并在90℃下回流2h，冷至室温。如果样品消解完全，将消解液和吸收液转移至250mL容量瓶中，用水洗涤锥形瓶、吸收池和冷凝管，将洗涤液并入250mL容量瓶，定容至刻度。同时做试剂空白试验。如果样品未消解完全，用0.45μm的滤膜过滤消解液，并用15mL硝酸溶液(0.5mol/L)洗涤滤渣4次，所得溶液转移至250mL容量瓶中，用水洗涤吸收池和冷凝管，将洗涤液并入250mL容量瓶，定容至刻度。同时做试剂空白实验。

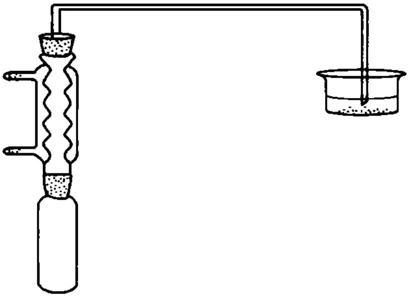


图2-18　湿法回流装置

b. 把原子荧光光度计的性能调至最佳状态。建议光电倍增管负高压为240V；汞空心阴极灯电流为30mA；原子化器温度300℃，高度8.0mm；氩气流速为载气500mL/min，屏蔽气1000mL/min；硼氢化钾溶液加液时间8.0s；标准液或样液加液体积2.0mL。

c. 标准曲线　用移液管吸取浓度为1000mg/L的汞标准溶液(有证标准物质)于100mL容量瓶中，用硝酸溶液(1+9，体积比)稀释至刻度，混匀，此时溶液浓度为10μg/mL。再吸收10mg/L汞标准溶液5mL于100mL容量瓶中，用硝酸溶液(1+9，体积比)稀释至刻度，混匀，溶液浓度为500μg/L。分别吸取500μg/L汞标准溶液0mL、0.25mL、0.50mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL于25mL容量瓶中，用硝酸溶液(1+9，体积比)稀释至刻度，混匀，即为汞系列标准溶液，其浓度分别为0μg/L、5.0μg/L、10.0μg/L、20.0μg/L、30.0μg/L、40.0μg/L。测量汞系列标准溶液的发射强度。以标准溶液的发射强度对应浓度绘制标准曲线。

d. 在测定标准曲线的同时测定消解液的发射强度，根据标准曲线计算出消

解液中汞（Hg）浓度。如果消解液中汞（Hg）浓度超出标准曲线最高点浓度值，则应对消解液进行适当稀释后再测定。

(2) 结果的计算与表示 样品中汞（Hg）含量按公式(2-59) 计算：

$$X=\frac{(A-B)VN}{W\times 1000} \tag{2-59}$$

式中，X 为样品中汞（Hg）含量，mg/kg；A 为从标准曲线计算得出的样液浓度，μg/L；B 为从标准曲线计算得出的空白溶液浓度，μg/L；V 为消解液定容体积，mL；N 为消解液稀释倍数；W 为样品质量，g。

结果以两次测试平均值表示。

(3) 冷原子吸收光谱法测定橡胶中汞含量

① 方法概要 汞蒸气对波长 253.7nm 的共振线具有强烈的吸收作用。试样经过酸消解使汞转化为离子状态，在强酸性介质中以氯化亚锡还原成汞原子，以氮气或干燥空气作为载体，将汞原子吹入冷原子吸收光谱仪，进行冷原子吸收测定，在一定浓度范围其吸收值与汞含量成正比，与标准系列比较定量。本方法测定汞下限为 1.5mg/kg。

② 分析步骤

a. 样品消解：同原子荧光光谱法测定橡胶中汞含量中的消解方法。

b. 打开冷原子吸收光谱仪，预热稳定，并将仪器性能调节至最佳状态。

c. 标准曲线 按原子荧光光谱法测定橡胶中汞含量中的方法配置 500μg/L 汞标准溶液和 0μg/L、5.00μg/L、10.00μg/L、20.00μg/L、30.00μg/L、40.00μg/L 系列汞标准溶液。测量系列标准溶液的吸收值，以吸收值对应浓度绘制标准曲线。

d. 在测定系列标准溶液吸收值的同时测定消解液的吸收值，根据标准曲线计算出消解液中汞（Hg）浓度。如果消解液中汞（Hg）浓度超出标准曲线最高点浓度值，则应对消解液进行适当稀释后再测定。

③ 结果表示 样品中汞（Hg）含量的计算公式同公式(2-59)。结果以两次测试平均值表示。

2.10 硫化橡胶中多溴联苯（PBBs）、多溴二苯醚（PBDEs）和多环芳烃（PAHs）的测定

2.10.1 气相色谱-质谱联用测定 PBBs、PBDEs

2.10.1.1 方法概要

试样经微波萃取或索氏提取，提取液经过硅胶固相萃取柱净化后，浓缩，定容作为测定溶液，用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）测定，内标法定量。

2.10.1.2 分析步骤

(1) 样品制备 将样品破碎成小于 1cm×1cm 的小块，冷冻粉碎成粒径小于

1mm 的颗粒。

(2) 提取

① 索氏提取　准确称取 0.5～2g 粉碎后的样品，精确到 0.0001g，放入纤维素套管或包在滤纸中，然后将其放至安装好的索氏提取装置中，加入 1.5 倍虹吸管体积的甲苯：正丙醇（1：1）到接收瓶中，抽提 6h 以上（每秒流速 1～2 滴）。用旋转蒸发器或其他方式将提取液浓缩至 2～3mL，进行净化处理。

② 微波萃取　准确称取 0.5～2g 粉碎后的样品，精确到 0.0001g，放入萃取罐中，准确移取 20mL 的甲苯和甲醇混合液（10＋1，体积比），密封后置于微波萃取仪中，在 5min 内升温至 115℃，保持 15min 以上，冷却至室温，将萃取液完全转移，并用萃取溶剂分次洗涤萃取罐，合并以上溶液，用旋转蒸发器或其他方式将提取液浓缩至 2～3mL，进行净化处理。对无法完全转移的萃取液，在保证萃取过程中萃取液不损失的情况下，准确移取 2mL 样品溶液，再进行净化处理。

(3) 净化　在处理后的样品溶液中加入 8mL 正己烷（色谱纯），溶液如有沉淀产生，静置后，将上层清液通过硅胶固相萃取柱（6mL，2g 或相当者），控制流速为每 2 秒 1 滴，沉淀用 5mL 正己烷分 2 次洗涤后过柱，合并正己烷淋洗液，用氮气吹至近干，用与待测物浓度相近的内标溶液定容后，供气相色谱-质谱联用仪测定；如无沉淀产生，溶液直接过已活化的硅胶小柱，用 5mL 正己烷淋洗，合并正己烷淋洗液，用氮气吹至近干，用与待测物浓度相近的内标溶液定容后，供气相色谱-质谱联用仪测定。

(4) 测定

① 参考气相色谱-质谱条件

a. 色谱柱：15m×0.25mm（内径）×0.1μm（膜厚），DB-5MS 石英毛细管柱或相当者；b. 色谱柱温度：90℃（3min），20℃/min，320℃（3min）；c. 进样口温度：280℃；d. 色谱-质谱接口温度：320℃；e. 离子源温度：300℃；f. 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 1.8mL/min；g. 电离方式：EI；h. 电离能量：70eV；i. 质量扫描范围：50～1000amu；j. 测定方式：选择离子监测方式；k. 进样方式：脉冲无分流进样，1.8min 后开阀，总流量 54.1mL/min；l. 进样量：1.0μL；m. 溶剂延迟：5min。

② 气相色谱-质谱定性及定量分析　按上述分析条件对混合标准溶液（分别移取 PBBs 和 PBDEs 标准溶液适量体积，用甲苯稀释，配置成所需浓度的标准溶液）及待测液进行分析，根据色谱峰的保留时间进行定性分析。采用峰面积内标法进行定量。

③ 随同试样进行空白试验。

2.10.1.3 结果的计算与表示

按公式(2-60) 计算校正因子：

$$F_i = \frac{A_i m_s}{A_s m_i} \tag{2-60}$$

式中，F_i 为多溴联苯和多溴二苯醚各自对内标物的校正因子；A_i 为内标峰面积；m_i 为内标质量，mg；A_s 为标准物质标准峰面积；m_s 为标准物质的质量，mg。

按公式(2-61）计算试样中多溴联苯和多溴二苯醚的含量：

$$X_i = \frac{F_i(A_2 - A_0)m_1}{A_1 m_2} \times 1000 \tag{2-61}$$

式中，X_i 为试样中每种多溴联苯和多溴二苯醚的含量，mg/kg；F_i 为校正因子；A_1 为样液中内标峰面积；A_0 为空白峰面积；A_2 为样液中每种多溴联苯和多溴二苯醚峰面积；m_1 为样品中内标质量，mg；m_2 为最终样液所代表的样品质量，g。

2.10.2 液相色谱法测定 PBBs、PBDEs

2.10.2.1 方法概要

试样经微波萃取或索氏提取，提取液经过硅胶固相萃取柱净化后，浓缩，定容作为测定溶液，用液相色谱法测定，外标法定量。

2.10.2.2 分析步骤

(1) 样品制备 同气相色谱-质谱联用测定 PBBs、PBDEs 中的样品制备方法。

(2) 提取 同气相色谱-质谱联用测定 PBBs、PBDEs 中的提取方法。

(3) 净化 同气相色谱-质谱联用测定 PBBs、PBDEs 中的净化操作方法。吹至近干后的溶液用甲苯定容。

(4) 测定

① 参考液相色谱条件

a. 色谱柱：C_{18}反相柱，5.0μm，250mm×4.6mm（内径）或相当者；b. 柱温：35℃；c. 流动相及流速见表 2-7；d. 检测波长：226nm；e. 进样量：20μL。

表 2-7 流动相及流速

时间/min	流速/(mL/min)	甲醇/%	缓冲溶液/%
0	1.0	93	7
17	1.0	100	0
35	1.0	93	7

② 液相色谱分析 根据样液中待测物 PBBs 和 PBDEs 含量，选定浓度相近的混合标准溶液分别测定。采用色谱峰的保留时间进行定性，峰面积进行外标法定量，必要时用 GC-MS 确证。

③ 随同试样进行空白试验。

2.10.2.3 结果的计算与表示

按公式(2-62) 计算试样中 PBBs 和 PBDEs 含量：

$$X_i=\frac{(A_i-A_0)C_sV}{A_sm} \tag{2-62}$$

式中，X_i 为试样中 PBBs 和 PBDEs 含量，mg/kg；A_i 为试液中 PBBs 和 PBDEs 的色谱峰面积；A_0 为空白样品的色谱峰面积；A_s 为标准工作液中 PBBs 和 PBDEs 的色谱峰面积；C_s 为标准工作液中 PBBs 和 PBDEs 的浓度，mg/L；V 为试液最终定容体积，mL；m 为最终试液所代表的试样量，g。

2.10.3 气相色谱法测定 PBBs 和 PBDEs

2.10.3.1 方法概要

试样经微波萃取和索氏提取，提取液经过硅胶固相萃取柱净化后，浓缩，定容作为测定溶液，用气相色谱测定，内标法定量。

2.10.3.2 分析步骤

(1) 样品制备 同气相色谱-质谱联用测定 PBBs、PBDEs 中的样品制备方法。

(2) 提取 同气相色谱-质谱联用测定 PBBs、PBDEs 中的提取方法。

(3) 净化 同气相色谱-质谱联用测定 PBBs、PBDEs 中的净化操作方法。

(4) 测定

① 参考气相色谱条件

a. 色谱柱：30m×0.25mm（内径）×0.10μm（膜厚），DB-5 石英毛细管柱或相当者；b. 色谱柱温度：150℃（2min），20℃/min，320℃（18min）；c. 进样口温度：280℃；d. 检测器（ECD）温度：320℃；e. 载气：氮气，纯度≥99.999%，流速 2.0mL/min；f. 进样量：1μL；g. 进样方式：不分流进样。

② 气相色谱分析 按上述分析条件对混合标准溶液及待测液进行分析，用色谱峰保留时间定性，内标法定量，必要时用 GC-MS 确证。

③ 随同试样进行空白试验。

2.10.3.3 结果计算与表示

校正因子的计算公式同公式(2-60)；试样中多溴联苯和多溴二苯醚的含量的计算公式同公式(2-61)。

2.10.4 多环芳烃（PAHs）的测定

2.10.4.1 核磁共振法测定多环芳烃（PAHs）

(1) 原理 通过测定多环芳烃特征“湾区氢质子”来测定橡胶制品中多环芳烃的含量，“湾区氢质子”量越高，芳香性就越高。湾区氢质子是指由三个或多个环组成的非线性 PAHs 分子结构中三边凹区的氢（见图 2-19）。因为^{1}H NMR 波谱仪能够很灵敏地识别并定量湾区的氢原子，因此可以用核磁共振法测定橡胶

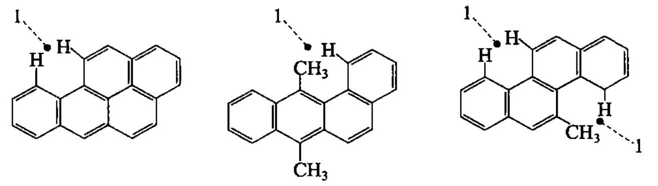


图 2-19 典型芳香烃的湾区氢质子

1—湾区氢质子

制品中多环芳烃的含量。

(2) 测试步骤

① 抽提液的提取 从橡胶制品上制取实验室样品，把样品从开炼机上过辊，直到厚度不超过0.7mm；或者把样品剪成大小不超过1mm×1mm×2mm的小试片，将试片用丙酮抽提8h，为避免氧化，用氮气蒸发干燥抽提液。

② 提取液的纯化 称取100mg±5mg干的抽提物到小瓶中，用1mL二氯甲烷溶解，用二氯甲烷把抽提物完全转移到SPE盒中，在平稳的速度下用正己烷洗脱抽提液，用氮气蒸发干燥抽提液。称量干燥残渣，计算回收百分率。再重复两次，计算三次回收百分率的平均值。

对干燥后的残渣进行氢核磁共振波谱（^{1}H NMR）分析。

③ NMR分析 在一玻璃小瓶中，用约1cm^{3}氘代氯仿溶解上一步骤中得到的干燥残渣，如果溶液不充分，继续加入氘代氯仿，得到样品溶液。把样品溶液加到核磁共振管中，同时加入几滴参比溶液（HMDS或TMS）。

调整参比溶液（HMDS或TMS）的出峰处在0.0ppm。应用傅里叶变换获得的自由感应衰减（FID检测器）信号，由指数函数（LB=0.3Hz）放大以获得频谱。

(3) 结果的计算与表示 对核磁共振波谱进行积分并按公式(2-63)计算：

$$H_{Bay}(\%)=\frac{I_2}{I_1+I_3}\times 100 \quad (2\text{-}63)$$

式中，I_1为纯的芳烃面积（$I_1=I_0-I_{CHCl_3}$）；I_2为凹区面积（从8.3ppm～9.5ppm）；I_3为脂肪类和乙烯类区域面积（0.2ppm～5.8ppm）。

2.10.4.2 气质联用仪法测定多环芳烃（PAHs）

(1) 方法提要 试样经微波萃取，萃取液经硅胶固相萃取柱净化后，浓缩，定容，用气相色谱-质谱联用仪测定，内标法定量。

(2) 测试步骤

① 样品制备 将橡胶样品破碎成小于1cm×1cm的小块，经液氮冷冻后用粉碎机破碎成粒径小于1mm的颗粒。

② 萃取 准确称取1～2g粉碎后的样品，精确至0.0001g，放入萃取罐中，加入15mL正己烷+丙酮溶液，置于微波萃取仪中，升温至100℃，保持15min，冷却至室温，将萃取液完全转移至具塞试管中，并用萃取液洗涤萃取罐，合并萃取液，用

氮气吹或者其他方法浓缩至近干，加入 2mL 正己烷，振荡溶解，进行净化处理。

③ 净化　将上一步骤中处理后的样品溶液过硅胶固相萃取柱，先用 2mL 正己烷淋洗，弃掉淋洗液。然后用正己烷-二氯甲烷溶液淋洗，收集淋洗液。用氮气或其他方法浓缩至干。用 2mL 与待测物质浓度相近的内标溶液溶解后，进行分析。

④ 气相色谱-质谱联用法测定　在一定的气相色谱-质谱条件下，用内标物（十二氘代芘，纯度≥99%）做参比，对测试溶液进行测定，根据保留时间对多环芳烃进行定性分析。选择定量离子，用内标法进行定量。同时进行空白试验。

⑤ 参考的测试条件

a. 色谱柱：30mm×0.25mm（内径）×0.10μm（膜厚），DB-5MS 石英毛细管柱或相当者；b. 色谱柱温度：50℃（1min），25℃/min；200℃，8℃/min；315℃（5min）；c. 进样口温度：280℃；d. 色谱-质谱接口温度：280℃；e. 四极杆温度：150℃；f. 离子源温度：300℃；g. 载气：氦气，纯度≥99.999%，1.0mL/min；h. 电离方式：EI；i. 电离能量：70eV；j. 质谱扫描范围：50～450amu；k. 测定方式：选择离子监测方式；l. 进样方式：脉冲无分流进样，1.0min 后开阀；m. 进样量：1μL；n. 溶剂延迟时间：3min。

(3) 结果的计算与表示　按照公式(2-64) 计算校正因子：

$$F=\frac{A_i m_s}{A_s m_i} \tag{2-64}$$

式中，F_i 为多环芳烃各自对内标物的校正因子；A_i 为内标物峰面积；m_i 为内标物质量，mg；A_s 为标准物质的峰面积；m_s 为标准物质质量，mg。

按照公式(2-65) 对多环芳烃含量进行计算：

$$X_i=\frac{F_i(A_2-A_0)m_1}{A_1 m_2}\times 1000 \tag{2-65}$$

式中，X_i 为试样中每种多环芳烃的含量，mg/kg；F_i 为多环芳烃对各自内标物的校正因子；A_1 为样液中内标物峰面积；A_0 为空白峰面积；A_2 为样液中每种多环芳烃峰面积；m_1 为样液中内标物质量，mg；m_2 为样品质量，mg。

2.10.4.3 高效液相色谱法测定多环芳烃（PAHs）

(1) 方法提要　试样经微波萃取，萃取液经硅胶固相萃取柱净化后，浓缩，定容，用高效液相色谱仪测定，内标法定量。

(2) 测试步骤

① 按照气质联用仪法测定多环芳烃（PAHs）的相同方法进行样品制备、萃取、净化处理。

② 液相色谱法测定。在一定的液相色谱条件下，对 PAHs 混合标准液及待测液进行测定，采用色谱峰的保留时间进行定性，用内标法进行定量，必要时用 GC-MS 进行校正。同时进行空白试验。

③ 参考的测试条件

a. 色谱柱：LC-PAH 色谱柱，250mm×4.6mm（内径）×5.0μm（粒度）或

相当者；b. 柱温：35℃；c. 流动相及流速见表 2-8；d. 检测波长：210nm；e. 进样量：20μL。

表 2-8 流动相及流速

时间/min	流速/(mL/min)	乙腈(色谱纯)/%	水/%
0	1.5	40	60
28	1.5	82	18
48	1.5	100	0
56	1.5	100	0
57	1.5	40	60

(3) 计算 校正因子的计算公式同公式(2-64)。多环芳烃含量的计算公式同公式(2-65)。

2.11 硫化橡胶中增塑剂（软化剂）的鉴定

对于硫化橡胶中增塑剂（软化剂）的鉴定，首先进行抽提、分离，再采用化学法或仪器法进行鉴定。下面介绍六种鉴定方法。

2.11.1 三氧化二铝柱色谱分离法

称取 3～5g 剪碎的试样，用滤纸包好，置于 250mL 快速抽提器中，加 50mL 三氯甲烷-丙酮混合溶剂（1+1，体积比），在电热板或水浴上加热抽提 8h，将抽提液浓缩至干，然后进行分离。分离采用三氧化二铝色谱柱，直径为 1cm，高为 50cm 玻璃管，下端用棉花塞紧，从上倒入近 35cm 高的中性色谱用三氧化二铝（要一次性倒入，否则分离时出现断层，会影响分离效果及速度）。将装好的三氧化二铝的柱子在胶板上墩实。然后从上面倒入 2mL 用苯溶解的浓缩试液，待试液浸入三氧化二铝后，从上面再倒入约 0.5cm 高的三氧化二铝（这样可以避免在以后加淋洗液时冲稀试样，以达到较好的分离效果）。在分离柱下端放好接收瓶以便接淋出液，从柱上端加苯淋洗。一般前 10mL 淋出液中含有酯类以外的其他增塑剂，可经浓缩后用化学法或薄层色谱法进行鉴定。

酯类增塑剂淋出顺序如下：1～10mL 淋出液中含有 C_5～C_9 混合脂肪酸乙二醇脂（59 酸乙二醇酯）；10～15mL 淋出液中主要含有癸二酸二丁酯；15～20mL 淋出液主要含有邻苯二甲酸二丁酯；20～25mL 淋出液中主要为癸二酸二辛酯。磷酸三苯酯经分离后淋出很少。促进剂及防老剂淋出也很少。

2.11.2 薄层色谱法

2.11.2.1 三氧化二铝干板

使用三氧化二铝干板，分别用己烷-乙酸乙酯混合液（85+15，体积比）、环己烷、乙醚-石油醚混合液（1+4，体积比）、己烷作展开剂，用碘蒸气显色。各种增塑剂斑点的颜色及 R_f 值见表 2-9。

表 2-9　三氧化二铝干板薄层色谱增塑剂的 R_f 值

增塑剂	展开剂及 R_f 值			
	己烷	环己烷	己烷-乙酸乙酯混合液（85+15，体积比）	乙醚-石油醚混合液（1+4，体积比）
松焦油	0.85	0.88	0.94	1
石蜡	0.93	0.95	0.99	1①
古马隆（固态）	0.50	0.45	0.86	1
古马隆（液态）	0.69	0.69	0.88	1
高速机油	0.85	0.95	0.94	0.91
凡士林	0.94	0.96	0.97	1①
沥青	0.95	0.96	1	0.96
松香	0.80	0.89	0.93	0.07
59 酸乙二醇酯②	0.31，0.88	0.31，0.89	0.75	0.62
邻苯二甲酸二丁酯	0.25	0.41	0.68	0.58
癸二酸二辛酯	0.33	0.42	0.74	0.66
癸二酸二丁酯	0.25	0.40	0.72	0.63
磷酸三苯酯	0.04	0.90	0.24，0.40	0.30

① 表示经碘熏后呈紫色，其他为黄棕色。

② 59 酸乙二醇酯为商品名，其化学名称为 C_5～C_9 混合脂肪酸乙二醇酯。

2.11.2.2　硅胶 G 板

使用硅胶 G 板，分别用苯、二氯甲烷、乙醚-石油醚混合液（1＋4，体积比）、乙酸乙酯-异辛烷混合液（1＋5，体积比）作展开剂。用碘蒸气、10％磷钼酸乙醇溶液、3％香草醛乙醇溶液、0.01％罗丹明 B 水溶液和 0.1％ 2，6-二氯苯醌氯酰亚胺乙醇溶液作显色剂。各种增塑剂斑点颜色及 R_f 值见表 2-10。

表 2-10　硅胶 G 板薄层色谱增塑剂的 R_f 值及显色

增塑剂	显色剂						展开剂及 R_f 值			
	碘	磷钼酸	香草醛	紫外线 254mm	罗丹明 B254nm 紫外线	2，6-二氯苯醌氯酰亚胺	苯	二氯甲烷	乙醚-石油醚混合液（1+4，体积比）	乙酸乙酯-异辛烷混合液（1+5，体积比）
松焦油	棕黄	灰蓝	蓝	浅蓝	—	砖红	0.99	0.97	0.98	0.98
石蜡	棕黄	灰蓝	紫	蓝（弱）	—	—	0.98	0.99	0.98	0.98
古马隆（固体）	棕黄	紫	紫（橙）	紫	—	橙黄	0.96	0.98	0.88	0.87
古马隆（液体）	棕黄	灰紫	上紫 下蓝灰	浅蓝	—	橙黄	0.93	0.99	0.95	0.91
凡士林	棕黄	灰蓝	—	紫	—	—	0.95	0.99	0.99	0.99
沥青	棕黄	灰蓝	灰紫	黄	—	褐	0.96	0.97	0.99	0.99
硬脂酸	黄棕	灰紫	—	—	—	—	0.18	0.33	0.29	0.44
松香	污绿	灰紫	灰黑	—	暗斑	紫	0.37	0.50	0.45	0.44
邻苯二甲酸二丁酯	黄棕	蓝白	—	—	暗斑	—	0.42	0.75	0.65	0.60
癸二酸二丁酯	黄棕	蓝白	—	—	橙	—	0.43	0.55	0.66	0.68
癸二酸二辛酯	黄棕	灰紫	—	—	橙	—	0.50	0.67	0.81	0.78
磷酸三苯酯	黄棕	上蓝白 下洋红	—	—	暗斑	天蓝（加热）	0.22	0.53	0.24	0.30

2.11.3　溴化法和亚硫酸钠法

取3～5滴试液于大试管中，加入10mL三氯甲烷、1mL冰醋酸和1mL10%溴的三氯甲烷溶液，不同的增塑剂将呈现不同的颜色。取1mL试液，加5mL亚硫酸钠溶液，摇匀，观察溶液的颜色，进一步用紫外灯观察，区别不同的增塑剂。见表2-11。

表2-11　溴化法和亚硫酸钠法鉴定增塑剂

增塑剂名称	溴化法	亚硫酸钠法	
		溶液呈色	紫外灯下观察
空白	黄红色	白色乳液	—
古马隆(液体)	棕黑色	棕黑色	黑　色
古马隆(固体)	大红色	棕黄色	杏黄色
59酸乙二醇酯①	大红色	—	—
高速机油	大红色	—	—
邻苯二甲酸二丁酯	大红色	—	—
癸二酸二辛酯	大红色	—	—
癸二酸二丁酯	大红色	—	—
凡士林	大红色	浅黄色	紫红透蓝绿荧光
松香	大红色	—	—
硬脂酸	大红色	—	紫红色
沥青	黑红色	棕黑色	—
石蜡	大红色	—	紫红色
松焦油	大红色	橙黄色	红色(上层为浅蓝荧光)

① 59酸乙二醇酯为商品名，其化学名称为C_5～C_9混合脂肪酸乙二醇酯。

2.11.4　红外光谱法

将5g左右剪碎的硫化胶装入锥形瓶，加入20mL左右的丙酮和三氯甲烷混合溶剂（1+1，体积比），用超声波抽提0.5h，或者用索氏抽提法抽提回流8h以上，抽提后滤去硫化胶，将抽提液浓缩。用三氧化二铝柱色谱分离方法分离试样，或者用薄层色谱法分离试样。收集分离后的试样，在红外光谱仪上扫描，并对红外光谱进行分析。

2.11.5　其他仪器分析方法

用气相色谱法可分析石油系软化剂，建议用聚硅氧烷作固相液，柱温150℃，程序升温至300℃。高效液相色谱法、紫外光谱法、核磁共振法也可用于分析硫化橡胶中的增塑剂（软化剂）。

2.11.6　特性试验法

2.11.6.1　酯类增塑剂的鉴定

(1) 酯类增塑剂共性试验

① 原理　本试验基于酯与羟胺作用形成羟肟酸，羟肟酸与三氯化铁在弱酸

性溶液中形成紫红色；若有大量酯存在，则呈深红色。

② 试验方法 取4～5滴经分离浓缩的试液于试管中，加1mL 1mol/L盐酸羟胺水溶液，然后再加5mol/L氢氧化钾的80%乙醇溶液，使混合液对pH试纸呈强碱性。将混合液加热至沸，然后冷却至室温。以盐酸（1+1，体积比）酸化，并逐渐加入30%的三氯化铁水溶液，若呈现紫红色，表示酯类存在。大量酯存在时，加入三氯化铁呈现深红色，用水稀释一般能显紫红色。

(2) 薄层色谱法鉴定酯类增塑剂 使用硅胶G板，用己烷-二氯甲烷（1+1，体积比）和苯-三氯甲烷（1+1，体积比）作展开剂，分别以10%磷钼酸和香草醛-硫酸-无水乙醇（7g∶0.5mL∶100mL）作显色剂。各种酯类增塑剂在硅胶G板上的斑点颜色及R_f值见表2-12。

表 2-12 薄层色谱法鉴定酯类增塑剂

酯类增塑剂名称	己烷-二氯甲烷(1+1,体积比)		苯-三氯甲烷(1+1,体积比)	
	10%磷钼酸		香草醛-硫酸-无水乙醇	
	R_f值	颜色	R_f值	颜色
癸二酸二辛酯	0.63	黑灰色带紫	0.75,0.85	白色,蓝色
癸二酸二丁酯	0.44	黄白色	0.69	白色
邻苯二甲酸二丁酯	0.56	黄白,外边稍带蓝灰色	0.72	白色
59酸乙二醇酯①	0.45	黄白色	0.81,0.95	蓝绿,蓝色
磷酸三苯酯	0.39	金黄色	0.61	白色

① 59酸乙二醇酯为商品名，其化学名称为C_5～C_9混合脂肪酸乙二醇酯。

(3) 邻苯二甲酸酯类鉴定（荧光黄试验） 取4～5滴试液于200mL烧杯中，加少许间苯二酚和2～3滴浓硫酸，放在160℃烘箱中加热1～2min。取出冷却后加水30mL，并加10%氨水使溶液呈碱性，然后用水稀释至150mL，如溶液呈现黄绿色荧光，说明有邻苯二甲酸二丁酯存在。在紫外灯下观察则更明显。

2.11.6.2 松香的鉴定

(1) 溴气法 取试液数滴于试管中，加1～2mL 50%苯酚的四氯化碳溶液。取此溶液滴于白色点滴板上，在相近的点滴板凹穴上再滴入2滴50%溴的四氯化碳溶液，用表面皿将两个凹穴盖住，使挥发出的溴气通向试液的凹穴中，如呈现绿色，并迅速变成蓝色，然后再变成紫罗兰色，表示有松香存在。

(2) 乙酸酐法 取1mL试液于试管中，加入1mL甲苯-乙酸酐（1+1，体积比）混合液，再加入1mL 50%硫酸，摇动1min后静置分层，松香存在时下层出现砖红色，在紫外灯下呈紫红色（上层为土红色）。或者取数滴试液于白色滴板上，然后将点滴板放在100℃烘箱中烘干，取出后加2滴乙酸酐、2滴50%的硫酸，如出现红紫色，过1～2min后呈现紫红色带绿边，再过2～3min紫色消失，表示含有松香树脂。

2.11.6.3 硬脂酸和石蜡的鉴定

含有硬脂酸和石蜡的硫化胶，经丙酮-三氯甲烷（1＋1，体积比）混合液抽提并冷却后，在锥形瓶底部和壁上均有白色蜡状物析出。硬脂酸能溶解在95％的乙醇中，而石蜡则不溶，以此可分离硬脂酸和石蜡。另外，石蜡的薄层试验经碘熏后呈现紫色。

2.12 硫化橡胶中树脂的鉴定

对于硫化橡胶中树脂的鉴定，首先把橡胶与树脂分离，再进行树脂鉴定。一般选择适当的溶剂浸泡或热回流抽提试样，对试样中的树脂进行选择性溶解，达到橡胶与树脂分离的目的。树脂与橡胶均是高聚物，树脂鉴定与橡胶种类的鉴定原理大致相同。下面仅举例说明树脂的几种鉴定方法。

2.12.1 红外光谱法鉴定聚乙烯

取2g剪碎试样于快速抽提器中，用丙酮-三氯甲烷混合液抽提4～8h，弃去抽提液。再用对二甲苯抽提，抽提液浓缩后作为聚氯乙烯鉴定试液。

将上述浓缩液涂在氯化钠盐片上记录红外光谱，在波长3400nm和6800～7000nm附近有特征吸收，在13700～14000nm有个双叉峰的特征吸收，即可确定为聚乙烯。

2.12.2 燃烧试验法鉴定树脂

把鉴定试液溶剂烘干，取部分残留物在酒精灯上加热，吹灭点燃的残留物，根据燃烧特征可初步判定。例如，聚乙烯的烟雾具有石蜡味。

2.12.3 薄层色谱法鉴定聚氯乙烯

取剪碎试样于快速抽提器中，加入丙酮-三氯甲烷（1＋1，体积比）混合液，在水浴上加热抽提4～8h，至溶液无色，将抽提液弃去。再用二氯乙烷抽提4h，抽提液于水浴上浓缩。

使用硅胶G板，用已烷-二氯甲烷-甲苯（20＋5＋25，体积比）混合液为展开剂，将浓缩液蒸发近干，然后移置于小玻璃试管中在酒精灯上加热裂解，其油珠再用三氯甲烷溶解后作薄层试验。展开后将薄层板置于碘蒸气中显色，R_f 值近于1处呈黄色斑点，证明有聚氯乙烯存在。或取上述裂解油珠，使用已烷-二氯甲烷-甲苯（15＋10＋25，体积比）混合液作展开剂，用2％二苯卡巴腙-乙醇液显色，如 R_f 值为0.14处显紫色斑点，则证明有聚氯乙烯存在。试验证明，与丁腈橡胶并用的氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、氯醚橡胶在上述条件下均不被二氯乙烷抽出，从而使聚氯乙烯与之区分。

2.12.4 化学方法鉴定聚甲醛

取 2g 剪碎试样，用丙酮抽提 4～6h，至溶液无色。再用二甲苯甲酰胺或二甲基亚砜抽提出聚甲醛塑料，将抽提液浓缩待测。

2.12.4.1 变色酸法

取少量上述浓缩试液置于试管中烘干，加 3～4mL 12mol/L 硫酸，再加入少量变色酸，在酒精灯上加热，若产生紫色，表示有聚甲醛存在。其他塑料均无此反应。

2.12.4.2 奈斯勒试纸法

制备奈斯勒试纸方法：称取 3.5g 碘化钾和 1.3g 二氯化汞溶解于 70mL 水中，然后加入 30mL 4mol/L 氢氧化钠溶液，必要时过滤，用滤纸浸取此液做成奈斯勒试纸。

取数滴上述浓缩液置于试管中，加入 2 滴浓盐酸，烘干，再加入 2 滴 1mol/L 氢氧化钠。用酒精灯加热试管，管口盖上奈斯勒试纸，若试纸由橙黄变成黑灰色沉淀，则证明为甲醛。其他塑料仅显橙黄色。

2.13 硫化橡胶中纤维的鉴定

根据各种纤维特有的物理化学性能，采用不同的分析方法对样品进行测试，通过对照标准资料、标准谱图、标准照片，鉴定未知纤维的类别。

2.13.1 纤维试样的准备

把纤维和橡胶分离开。与橡胶黏着的纤维可先用有机溶剂浸泡，待橡胶溶胀时，采用机械剥离方法分出纤维，洗净干燥。

2.13.2 燃烧法鉴别纤维

2.13.2.1 原理

根据纤维靠近火焰、接触火焰和离开火焰时的状态、燃烧时的气味及燃烧后残留物特征来辨别纤维类别。常用纤维燃烧状态描述见表 2-13。

2.13.2.2 试验方法

(1) 取试样少许，用镊子夹住，缓慢靠近火焰，观察纤维对热的反应，如熔融、收缩等。

(2) 将试样移入火焰中，使其充分燃烧，观察纤维在火焰中的燃烧情况。

(3) 将试样撤离火焰，观察纤维离火后的燃烧状态。

(4) 当试样火焰熄灭时，嗅闻其气味。

(5) 待试样冷却后观察残留物的状态，用手轻捻残留物。

（6）根据试样的燃烧状态做出判断。

表 2-13 常用纤维燃烧状态描述

纤维种类	燃烧状态			燃烧时的气味	残留物特征
	靠近火焰时	接触火焰时	离开火焰时		
棉	不熔不缩	立即燃烧	迅速燃烧	纸燃味	呈细而软的灰黑絮状
麻	不熔不缩	立即燃烧	迅速燃烧	纸燃味	呈细而软的灰白絮状
涤纶	熔缩	熔融燃烧冒黑烟	继续燃烧有时自灭	有甜味	呈硬而黑的圆珠状
腈纶	熔缩	熔融燃烧	继续燃烧冒黑烟	辛辣味	呈黑色不规则易碎小珠
锦纶	熔缩	熔融燃烧	自灭	氨基味	呈硬淡棕色透明圆珠状
维纶	熔缩	收缩燃烧	继续燃烧冒黑烟	特有香味	呈不规则焦茶色硬块
氯纶	熔缩	熔融燃烧冒黑烟	自灭	刺鼻气味	呈深棕色硬块
偏氯纶	熔缩	熔融燃烧冒烟	自灭	刺鼻药味	呈松而脆的黑色焦炭状
氨纶	熔缩	熔融燃烧	开始燃烧后自灭	特异气味	呈白色胶状
芳纶 1414	不熔不缩	燃烧冒黑烟	自灭	特异气味	呈黑色絮状
乙纶	熔缩	熔融燃烧	熔融燃烧液态下落	石蜡味	呈灰白色蜡片状
丙纶	熔缩	熔融燃烧	熔融燃烧液态下落	石蜡味	呈灰白色蜡片状
聚苯乙烯纤维	熔缩	收缩燃烧	继续燃烧冒黑烟	略有芳香味	呈黑而硬的小球状
碳纤维	不熔不缩	像烧铁丝一样发红	不燃烧	略有辛辣味	呈原有状态
金属纤维	不熔不缩	在火焰中燃烧并发光	自灭	无味	呈硬块状
石棉	不熔不缩	在火焰中发光，不燃烧	不燃烧，不变形	无味	不变形，纤维略变深
玻璃纤维	不熔不缩	变软，发红光	变硬，不燃烧	无味	变形，呈硬珠状
酚醛纤维	不熔不缩	像铁丝一样发红	不燃烧	稍有刺激性焦味	呈黑色絮状
聚砜酰胺纤维	不熔不缩	卷曲燃烧	自灭	带有浆料味	呈不规则硬而脆的粒状

2.13.3 溶解法鉴别纤维

2.13.3.1 原理

利用纤维在不同温度下、不同化学试剂中的溶解特性鉴别纤维。各种纤维的溶解性能见表 2-14。

表 2-14　常用纤维在 24～30℃ 时的溶解性能

纤　维	溶液（溶剂）								
	60%硫酸	40%硫酸	36%～38%盐酸	15%盐酸	5%氢氧化钠	65%～68%硝酸	氢氟酸	四氯化碳	乙酸乙酯
棉	I	I	I	I	I	I	I	I	I
麻	P	I	I	I	I	I	I	I	I
黏纤	P	I	S	I	I	I	I	I	I
醋纤	S	I	S	I	I	S	I	I	S
涤纶	I	I	I	I	I	I	I	I	I
腈纶	I	I	I	I	I	S	I	I	I
尼龙 6	S	S_0	S_0	S	I	S_0	I	I	I
尼龙 66	S	S	S_0	I	I	S_0	I	I	I
氨纶	I	I	I	I	I	I	I	I	I
维纶	S	P	S_0	I	I	S_0	I	I	I
氯纶	I	I	I	I	I	I	I	I	P
偏氯纶	I	I	I	I	I	I	I	I	I
乙纶	I	I	I	I	I	I	I	I	I
丙纶	I	I	I	I	I	I	I	I	I
芳纶	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚苯乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	S_0	S
碳纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I
酚醛纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚砜酰胺纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I
聚四氟乙烯纤维	I	I	I	I	I	I	I	I	I
石棉	I	I	I	I	I	I	S	I	I
玻璃纤维	I	I	I	I	I	I	S	I	I

注：1. S_0—立即溶解；S—溶解；P—部分溶解；I—不溶解。

2. 鉴别石棉和玻璃纤维时，尽量用其他鉴别方法，必要时用氢氟酸溶解。

2.13.3.2　试验方法

将少量试样置于试管或小烧杯中，适量注入溶剂或溶液，试样和试剂的用量比至少为 1∶50，在常温下摇动 5min，观察纤维的溶解情况，做出判断。必要时，在加热沸腾状态下观察纤维的溶解情况。

2.13.4　熔点法鉴别纤维

2.13.4.1　原理

合成纤维在高温作用下，大分子间键接结构产生变化，由固态转变为液态。通过目测和光电检测从外观形态的变化测出纤维的熔融温度即熔点。不同种类的合成纤维具有不同的熔点，以此鉴别纤维的类别。

各种合成纤维的熔点见表 2-15。

2.13.4.2　试验方法

① 取少量纤维放在两片盖玻片之间，置于熔点仪显微镜的电热板上，并调

焦使纤维成像清晰。

表 2-15 各种合成纤维的熔点

纤维名称	熔点范围/℃	纤维名称	熔点范围/℃
醋纤	255～260	三醋纤	280～300
涤纶	255～260	氨纶	228～234
腈纶	不明显	乙纶	130～132
尼龙 6	215～224	丙纶	160～175
尼龙 66	250～258	聚四氟乙烯纤维	329～333
维纶	224～239	腈氯纶	188
氯纶	202～210	维氯纶	200～231
聚乳酸纤维	175～178	聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维(PTT)	228
聚对苯二甲酸丁二酯纤维(PBT)	226		

② 升温速率约为 3～4℃/min，在此过程中仔细观察纤维形态变化，当发现玻璃片中的大多数纤维熔化时，此时的温度即为熔点。

③ 如果使用偏光显微镜，调节起偏振镜、检偏振镜的偏振面相互垂直，使视野黑暗，放置试样使纤维的几何轴在直交的起偏振镜和检偏振镜间的 45°位置上。熔融前纤维发亮，而其他部分黑暗，当纤维一开始熔化，亮点即消失，这时的温度即为熔点。

④ 根据测出的熔点做出判断。

2.13.5 密度梯度法鉴别纤维

各种纤维的密度不同，根据所测定的未知纤维密度并将其与已知纤维密度对比，来鉴别未知纤维的类别。将两种密度不同而能相互混溶的液体，经过混合然后按一定流速连续注入梯度管内，由于液体分子的扩散作用，液体最终形成一个密度自上而下递增并呈连续性分布的梯度密度液柱。用标准密度玻璃小球标定液柱的密度梯度，并作出小球密度-液柱高度的关系曲线（应符合线性分布）。随后将被测纤维小球投入密度梯度管内，待其平衡静止后，根据其所在高度查密度-高度曲线图即可求得纤维的密度。常见纤维密度见表 2-16。

表 2-16 常用纤维密度（25℃±5℃）

纤维名称	密度/(g/cm³)	纤维名称	密度/(g/cm³)
棉	1.54	偏氯纶	1.70
黏纤	1.51	氨纶	1.23
醋纤	1.32	乙纶	0.96
涤纶	1.38	丙纶	0.91
腈纶	1.18	石棉	2.10
芳纶 1414	1.46	玻璃纤维	2.46
锦纶	1.14	酚醛纤维	1.31
维纶	1.24	聚砜酰胺纤维	1.37
氯纶	1.38	聚乳酸纤维	1.27

2.13.6 酸碱性试验鉴别纤维

取少许纤维放入试管中，在酒精灯上加热，于试管口上置一块以水润湿过的pH试纸，观察pH试纸的颜色变化，从而判断其酸碱性。各种纤维受热分解时放出烟雾的酸碱性列于表2-17。

表2-17 常用纤维受热分解时放出烟雾的酸碱性

性质	纤维名称
酸性	棉、黏胶、维尼纶、聚酯、聚氯乙烯
中性	聚乙烯、聚丙烯
碱性	羊毛、丝、聚酰胺、聚丙烯腈

2.13.7 着色试验鉴别纤维

将20g碘溶于100mL饱和碘化钾溶液中，制成碘-碘化钾溶液。取少许纤维浸渍在碘-碘化钾溶液中，30～60s后取出，用水充分洗涤后观察其色泽。各种纤维的碘-碘化钾溶液着色试验结果见表2-18。

表2-18 纤维着色试验结果

纤维名称	碘-碘化钾着色	纤维名称	碘-碘化钾着色
尼龙6	黑褐	氯纶	土黄
尼龙66	黑褐	聚丙烯腈	黑褐
维尼纶	淡蓝	聚丙烯	不染
聚酯	不染	聚酰亚胺	不染
玻璃丝	黄棕	聚四氟乙烯	不染
过氯乙烯	棕黑	棉	不染
黏胶纤维	黑青绿	麻	不染

2.13.8 薄层色谱试验鉴别纤维

取少量纤维试样，装入一端封闭的玻璃管中，注入2mL盐酸（1+1，体积比），在喷灯上将其另一端也封闭。置于120℃烘箱中溶解8h，取出后打开玻璃管，将试液倒入一小烧杯或烧瓶中。烘干试液以除去游离盐酸，干固物用蒸馏水溶解做薄层色谱试验。在硅胶G薄层板上点样，以乙醇-丙酮混合液（5+2，体积比）为展开剂，用0.2%溴甲苯酚绿显色，待溶剂挥发后将薄层板放入120℃烘箱中约30min，观察斑点颜色并测量R_f值。见表2-19。

2.13.9 红外光谱法鉴别纤维

测定纤维4000～400cm^{-1}的红外光谱。试样制备一般采用溴化钾制片法、溶解铸膜法、熔融铸膜法。

(1) 溴化钾制片法 将纤维整理成束，用哈氏切片器，将纤维切成长度小于20μm的粉末；取2～3mg纤维粉末和100mg溴化钾粉末混合，在玛瑙研钵中研

磨 2～3min，将磨碎均匀的混合物全部移至溴化钾压模中，在约 14MPa 压力下，抽真空 2～3min，即可得到一片较透明的片子。这一方法主要用于纤维素纤维、蛋白质纤维及溶剂难以溶解的合成纤维。

表 2-19　几种纤维的薄层色谱特征

纤维名称	R_f 值	颜色
尼龙 6	0.96	蓝（隔夜变黄纹）
	0.77	蓝（隔夜变黄纹）
尼龙 66	0.96	蓝（隔夜变蓝纹）
	0.65	蓝（隔夜变蓝纹）
棉	0.77	棕黄（有拖尾白斑）
黏胶纤维	0.77	棕黄（有拖尾白斑）
聚丙烯腈	0.82	蓝（笔尖形）

（2）溶解铸膜法　纤维试样溶解在合适的溶剂中，然后在晶体板（氯化钠、溴化钾或 KRS-5）上，用玻璃棒涂膜，并使试剂完全挥发后即可上机。这一方法主要用于尼龙 6、尼龙 66（溶于甲酸）、聚氯乙烯纤维（溶于二氯甲烷）、二醋酯纤维（溶于丙酮）、三醋酯纤维（溶于二氯甲烷）。

（3）熔融铸膜法　将纤维试样夹在聚四氟乙烯板中，并置于两加热板之间，在实验室的压机上压制，即可获得薄而透明的薄膜。这一方法主要用于聚烯烃、聚酯、聚偏氯乙烯、尼龙 610、尼龙 1010 等。

2.13.10　其他仪器分析方法

取数毫克剪碎的纤维进行差热分析，在静态空气气氛条件下，差热曲线吸热峰的温度即为纤维的熔点，这一特征可区分许多纤维。

还可用气相色谱法鉴别纤维。

2.14　工艺过程中混炼胶分析

混炼胶的质量控制是橡胶制品企业不可缺少的一项质量工作。每一固定配方在原材料质量和工艺条件不变的情况下，其胶料的性能基本上是稳定的，因此工厂通常采取快速检验和物理性能测试判定混炼胶的质量状况。当混炼胶的质量出现异常现象时，就需要对胶料组成作部分或全面剖析，找出原因。因混炼胶未经硫化，各组分基本上没发生化学变化，分析时所遇到的问题比硫化胶要简单一些，其分析方法与硫化胶基本相同。

生产中出现的混炼胶异常现象可能有：混炼胶错号或无号、胶料硫化曲线异常、硬度异常、低温性能异常、耐介质性能异常、硫化后有气泡等。根据具体问题，确定一个或几个分析项目，即可确定异常现象产生的原因。

2.14.1 混炼胶错号或无号分析

由于生产管理不善，混炼胶在保管存放、发放中有时发生错号或无胶号现象，在用简单的快速方法或物理检验不能确切判断胶号时，需做化学分析。分析项目的确定主要是根据错号配方的特点确定。例如怀疑错号胶料的配方是两种不同类型的生胶，则做胶种鉴定即可确定；如果是硫化体系不同，则只需做硫化体系的定性分析；如果是配方中有某一配合剂用量有明显区别，则应定量测定这一组分；如果是硬度明显不同，则仅测量硬度值即可。总之，解决这类问题必须视具体情况而定。

2.14.2 胶料硫化曲线异常分析

胶料硫化曲线异常的情况有焦烧（硫化曲线起点力矩过大）、不硫化（随硫化时间的延长，力矩变化不大）、欠硫（随硫化时间的延长，力矩增加不够大）、过硫（T_{90}缩短）。主要考虑是否出现硫化体系的错配（漏配、少配、多配）的情况，因此首先对硫化剂、促进剂作定性或定量分析，再视情况对活性剂进行定性核查。在过氧化物交联体系中，酸性配合剂能消耗过氧化物，必要时应检查酸碱性。对于焦烧现象，还要分析是否加工温度过高或者加工时间过长，是否停放环境温度过高或停放时间过长。

2.14.3 硬度异常分析

出现硬度异常现象有硬度过高或硬度过低。硬度过高是由增塑剂（软化剂）少配或者补强剂（填充剂）多配引起的。相反，硬度过低是由增塑剂（软化剂）多配或者补强剂（填充剂）少配引起的。因此，出现硬度异常现象时需对增塑剂（软化剂）和补强剂（填充剂）进行定量分析。还可结合胶料的强伸性能，判定补强剂错配还是填充剂错配。

2.14.4 低温性能异常分析

引起胶料低温性能异常的原因主要是胶种的错用和增塑剂的错配。因此，首先对胶种和增塑剂进行定性分析，必要时再对增塑剂进行定量分析。

2.14.5 耐介质性能异常分析

胶料的耐介质性能主要取决于胶种、填料或增塑剂。例如，胶料的耐油性能主要取决于胶种、增塑剂品种和用量及填料用量，胶料的耐酸碱性能主要取决于胶种和填料的品种和用量。因此，当遇到胶料耐介质性能异常时，应当考虑对胶种、填料和增塑剂进行定性分析，必要时再对增塑剂和填料进行定量分析。

2.14.6 硫化后有气泡

硫化后产生气泡的主要原因有原材料受潮、模具设计不合理、硫化工艺不合

理等。如果硫化胶的气泡比较多，则可能是原料受潮；如果硫化胶的气泡出现在相同的位置，则可能是模具排气设计不合理；如果硫化胶的气泡出现在不同的位置，则可能是硫化操作时排气不够。

参考文献

[1] 约翰 S. 迪克著．橡胶技术-配合与性能测试．游长江等译．北京：化学工业出版社，2005.
[2] 约翰 G. 萨默著．工程橡胶制品．游长江译．北京：化学工业出版社，2010.
[3] GB/T 17783—1999. 硫化橡胶样品和试样的制备　化学试验．
[4] GB/T 7766—2008. 橡胶制品　化学分析方法．
[5] GB/T 7764—2001. 橡胶鉴定　红外光谱法．
[6] SH/T 1764.1—2008. 裂解气相色谱法．第 1 部分：聚合物（单一聚合物和聚合物混合物）的鉴定．
[7] GB/T 15251—2008. 橡胶　游离硫的测定．
[8] GB/T 6029—1996. 硫化橡胶中促进剂的检定　薄层色谱法．
[9] GB/T 4499—1997. 硫化橡胶中防老剂的测定　薄层色谱法．
[10] GB/T 3515—2005. 橡胶　炭黑含量的测定　热解法．
[11] GB/T 14836—1993. 硫化橡胶　灰分的定性分析．
[12] GB/T 7043.1—2001. 橡胶中铜含量的测定　原子吸收光谱法．
[13] GB/T 7043.2—2001. 橡胶中铜含量的测定　二乙基二硫代氨基甲酸锌光度法．
[14] GB/T 4500—2003. 橡胶中锌含量的测定　原子吸收光谱法．
[15] GB/T 11203—2001. 橡胶中锌含量的测定　EDTA 滴定法．
[16] GB/T 11201—2002. 橡胶中铁含量的测定　原子吸收光谱法．
[17] GB/T 11202—2003. 橡胶中铁含量的测定　1,10-菲啰啉光度法．
[18] GB/Z 21275—2007. 电子电气产品中限用物质　六价铬检测方法．
[19] GB/Z 21274—2007. 电子电气产品中限用物质　铅、汞、镉检测方法．
[20] GB/Z 21276—2007. 电子电气产品中限用物质　多溴联苯（PBBs）、多溴联苯醚（PBDEs）检测方法.
[21] 丁晓芬 橡胶制品中多环芳烃的测定标准介绍．橡塑标准与信息，2011，12：1-4.
[22] FZ/T 01057.1—2007. 纺织纤维鉴别试验方法　第 1 部分：通用说明．
[23] FZ/T 01057.2—2007. 纺织纤维鉴别试验方法　第 2 部分：燃烧法．
[24] FZ/T 01057.4—2007. 纺织纤维鉴别试验方法　第 4 部分：溶解法．
[25] FZ/T 01057.6—2007. 纺织纤维鉴别试验方法　第 6 部分：熔点法．
[26] FZ/T 01057.7—2007. 纺织纤维鉴别试验方法　第 7 部分：密度梯度法．
[27] FZ/T 01057.8—1999. 纺织纤维鉴别试验方法　红外吸收光谱鉴别方法．
[28] 李昂．橡胶中软化剂、增塑剂分析．特种橡胶制品，1994，15（2）：45-48.
[29] 范山鹰．薄层色谱法分析轮胎胶料中的软化剂．橡胶科技市场，2007，16：22-24.
[30] 刘植榕，汤华远，郑亚丽等．橡胶工业手册：第八分册．北京：化学工业出版社，1992.

第3章　橡胶制品的分析测试

3.1　轮胎

3.1.1　概述

轮胎产品主要有汽车轮胎、工程轮胎、航空轮胎、农业轮胎、越野轮胎、力车胎等。轮胎作为各类交通运输工具的重要组成部件，必须具有下述三个基本功能：

（1）支撑垂直载荷，同时缓冲路面引起的冲击；

（2）提供加速和制动所需的纵向力；

（3）提供转向所需的侧向力。

轮胎对交通运输工具性能具有十分重要的影响，它不仅影响汽车行驶的安全性、经济性、操控性和平顺性，而且影响汽车的环保性能和运输效率。近代交通运输行业发展很快，特别是在行驶速度、负载能力、舒适性、安全性等方面要求越来越高，例如在航空运输中超大型客机和运输机的出现；而汽车运输中，轿车的速度可超过 200km/h，载重车的速度亦达 100km/h。因而对轮胎的性能要求不断提高。

提高轮胎的质量，不但要从设计、制造工艺上进行研究改进，还需要从成品检验上严格把关。目前在国际上各轮胎公司都在发展成品的测试方法和设备，充实轮胎检验的项目。到目前为止，国内外都是采用室内的标准检验项目和研究性的轮胎性能测试及室外的轮胎试验场进行实用性能试验。其中室内测试大概可分两种，即对轮胎做常规的检验和质量分析研究。室外试验场试验是研究轮胎在实际使用情况下的质量和性能。

各种轮胎需要进行的试验项目列于表 3-1。本章轮胎试验方法中重点介绍汽车轮胎的主要试验。对于其他种类的轮胎（航空轮胎、摩托车轮胎、力车胎和工程机械轮胎等）的成品试验，因限于篇幅就不做专门介绍，对此有需要的人员可查阅相关的国家标准。为方便查找，有关的国家标准列于 3.1.5 轮胎成品试验国家标准中。

3.1.2　轮胎成品的分析测试

3.1.2.1　轮胎外缘尺寸测定

轮胎外缘尺寸测定按测定目的可分为两类：一类用于检验轮胎的尺寸，这类测定一般是在符合标准规定的轮辋和充气内压下进行的；另一类用于从宏观分析

轮胎的变形，测定在不同轮辋上和不同充气内压下的轮胎外缘尺寸，以求得其变形的规律。

表 3-1　轮胎基本性能试验项目

<table>
<tr><th rowspan="2">轮胎分类</th><th colspan="3">试　验　项　目</th></tr>
<tr><th colspan="2">室内试验</th><th>室外(场地和道路)试验</th></tr>
<tr><td>汽车轮胎</td><td colspan="2">静负荷试验
外缘尺寸试验
高速性能试验
耐久性试验
滚动阻力试验
脱圈阻力试验
轮胎强度试验
动平衡试验
均匀性试验
水压爆破试验、物理机械性能试验、外观等</td><td>摩擦性能
制动性能
实际行驶里程(寿命)试验
噪声试验
转向试验
行驶稳定性试验
滚动阻力试验
振动试验
冲击试验
其他试验</td></tr>
<tr><td rowspan="3">航空轮胎</td><td>低速轮胎试验</td><td>低速着陆试验
高速着陆试验</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>高速轮胎试验</td><td>起飞试验
超载起飞试验
滑行试验
低速着陆试验
高速着陆试验</td></tr>
<tr><td>其他试验</td><td>爆破压力试验
静负荷性能试验
外缘尺寸测量
无内胎轮胎气密性试验
有内胎轮胎胎圈密合压力试验
断面分析
全息照相检测
静平衡差度试验
物理性能试验
胎圈耐高温试验
耐环境温度试验</td></tr>
<tr><td>工程机械轮胎</td><td colspan="2">轮胎外缘尺寸、外观、物理机械性能试验</td><td></td></tr>
<tr><td>农业轮胎</td><td colspan="2">外缘尺寸、外观、耐磨耗性能(转鼓法)、物理机械性能试验</td><td></td></tr>
<tr><td>摩托车轮胎</td><td colspan="2">外缘尺寸、轮胎强度、高速性能、耐久性能试验、外观等</td><td></td></tr>
<tr><td>力车轮胎</td><td colspan="2">外缘尺寸、轮胎强度试验、耐久性试验、脱圈水压试验、轮胎性能试验、外观等</td><td></td></tr>
<tr><td>其他特殊用途轮胎(例如军用、林业、矿山用轮胎等)</td><td colspan="2">根据轮胎标准要求和使用需要进行不同的试验</td><td></td></tr>
</table>

测量项目：外周长、断面宽度、花纹沟深度、内胎平叠断面宽度、垫带厚度、垫带展平宽度。

(1) 测量条件 轮胎硫化后应在室温下停放 24h 以上。充气前应在 18～36℃温度下停放 3h 以上。然后，把轮胎安装在测量轮辋上，按规定气压充气。充气后在 18～36℃温度下停放 24h 以上。试验前应检查气压，需要时应进行调整。重新调整气压，停放 15min 后再次测量确认。

(2) 测量

① 轮胎外周长 用卷尺沿胎冠中心线或靠近中心线最高处绕轮胎一周，测量外周长，单位 mm，取整数。

② 轮胎断面宽度 选取表面光滑部位用游标卡尺或卡钳在轮胎圆周四等分位置处测量该四点的断面宽度，单位 mm。如果不能避开标识线、装饰线等，应将断面宽度测量值减去其增加的数值。

③ 轮胎花纹沟深度 用游标卡尺或专用工具测量。测量时应避开胎面磨耗标志，游标卡尺应垂直于花纹沟底部。

④ 其他 例如磨耗标志高度、垫带厚度、垫带展平宽度、内胎平叠断面宽度按 GB/T 521 规定进行测量。

(3) 结果的计算与表示

① 轮胎外直径的计算：

$$D=\frac{L}{\pi} \tag{3-1}$$

式中，D 为轮胎外直径，mm；L 为轮胎外周长，mm；π 为圆周率，取 3.14；轮胎外直径的数据取整数。

② 轮胎断面宽度、轮胎花纹沟深度、垫带展平宽度、垫带厚度、胎面磨耗标志高度、内胎外周长和平叠断面宽度等按 GB/T 521 规定进行计算。

3.1.2.2 轮胎静态接地压力分布试验

静态接地压力分布指在规定的轮辋和充气内压条件下，静止轮胎上的负荷与轮胎变形的关系。它反映轮胎承受负荷的能力，与轮胎的耐久性紧密相关。

静态接地压力分布测定分为两类：一类是在符合标准规定的轮辋、充气内压和负荷下进行的，主要用于轮胎质量检验；另一类是进行轮辋、充气内压和负荷的变量试验，主要研究轮胎静负荷性能的变化规律；测试项目有轮胎外轮廓、静负荷半径、下沉量、负荷下断面宽度和接地印痕等。

(1) 试验条件 试验条件应符合 GB/T 22038—2008 的规定。

(2) 试验设备 试验设备包括加载和定位装置、接地面积测量系统、模拟路面的平台。

(3) 试验步骤

① 将停放后的轮胎气压调整至规定的气压，将试验轮胎和轮辋组合体固定在试验机上。

② 在轮胎的胎侧上标出要试验的试验点。

③ 按 GB/T 521 的规定测量轮胎外直径和断面宽度。

④ 在轮胎与模拟路面的平台间放置压感胶片或带有传感器的压力毯，以一定的速度对轮胎施加规定的径向负荷。该速度应确保压感胶片或压力传感器受压部位不起皱，加载完毕保持 2min 以上。测量轮胎静负荷半径和断面宽度。

⑤ 对压感胶片或压力传感器按要求进行数据处理。

(4) 试验数据处理

① 记录实验室温度、试验用轮辋、试验负荷、试验气压、轮胎重量及未施加载荷时的外直径和断面宽度。

② 记录轮胎负荷下的静半径和断面宽度。

③ 下沉量（mm）按式(3-2）的计算：

$$\text{下沉量}=\text{充气轮胎断面高度}-\text{负荷下轮胎断面高度} \tag{3-2}$$

$$\text{充气轮胎断面高度}=(\text{充气轮胎外直径}-\text{轮辋名义直径})/2 \tag{3-3}$$

$$\text{负荷下轮胎断面高度}=(\text{负荷下轮胎静半径}-\text{轮辋名义直径})/2 \tag{3-4}$$

④ 下沉率的计算：

$$\text{下沉率}(\%)=\frac{\text{下沉量}}{\text{充气轮胎断面高度}}\times 100 \tag{3-5}$$

⑤ 硬度系数的计算：

$$\text{硬度系数}=\frac{\text{负荷}}{\text{接地面积}\times\text{轮胎气压}} \tag{3-6}$$

⑥ 接地系数的计算：

$$\text{接地系数}=\frac{\text{接地长度}}{\text{接地宽度}} \tag{3-7}$$

⑦ 平均接地压力的计算：

$$\text{平均接地压力}(\text{kPa})=\frac{\text{负荷}}{\text{接地面积}} \tag{3-8}$$

⑧ 计算结果精确到小数点之后一位，但是硬度系数和接地系数精确到小数点后两位。测量和计算结果按 GB/T 8170 规定进行修约。

3.1.2.3 水压爆破试验

轮胎设计者为了保证轮胎胎体的安全性，又要从经济上考虑合理使用帘线的强度，设计上要对胎体的帘布层或带束层进行强度计算。为了检验胎体或带束层计算求出的安全系数可靠性，需进行爆破试验。爆破试验通常采用水压爆破。试验时将轮胎装在特殊设计的标准轮辋上，最好先把内胎中的空气吸出，然后由高压水泵打入高压水。直至轮胎爆破，记录其水压值即为爆破强度。

斜交轮胎一般爆破的位置是在胎肩部。因为胎肩的帘线密度比较稀，是强度最弱区。如果爆破强度比计算值低得多，就必须进行深入的分析，找出原因。子午线轮胎一般是钢丝圈断裂或胎肩区爆破。如果发生胎冠爆破，说明带束层设计

不合理或强度不够。两种结构轮胎不同的爆破位置表明，其受力状况是不同的。斜交轮胎依靠胎体承受应力，而子午线轮胎主要由带束层承受应力。所以子午胎的带束层是轮胎质量好坏的技术关键。

3.1.2.4 轮胎强度试验

强度试验主要是为了检查轮胎的胎冠强度。轮胎的胎冠部是与地面接触的，在行驶中经常可碰到石头等尖锐障碍物，因而会引起冠部刺穿。对斜交轮胎来说，冠部的胎体帘线及缓冲层帘线的角度和密度变化最大。在加工过程中，特别是轮胎成型时，如果操作掌握不好，会引起帘线角度和密度很大的变化，可能降低胎冠的强度，通过试验就能够检查发现。此外，也可以由强度试验鉴别是否有错用帘线的问题。

强度试验可检查子午胎带束层的帘线是否符合设计的要求，其角度和密度在工艺加工中有无变化等。通过试验检测，可发现和避免轮胎在使用中遇到障碍物时可能产生刺穿、爆破的问题。

(1) 试验步骤

① 将准备好的轮胎固定在试验机上，沿轮胎胎面中心线取大致间隔相等的 5 个点［轮辋名义直径≤10in（1in＝0.0254m）的轮胎取大致间隔相等的 3 个点］进行试验。

② 压头垂直于胎面，并压在靠近胎面圆周中心线的花纹块上，避免压入花纹沟中。测量每个点轮胎破坏前瞬时的压力和压入深度（行程），或压头触及轮辋的瞬时压力和行程。在转入下一个点试验前校正气压。

③ 采用自动计算破坏能装置时，当达到规定的最小破坏能后，立即停止压头继续压入轮胎。

④ 如果压头触及轮辋，轮胎未压穿，且未达到最小破坏能值，则此点视为达到最小破坏能。

⑤ 试验过程中，如果无内胎轮胎无法保持充气压力，允许装入内胎。

(2) 计算 用公式(3-9) 计算各点（④点除外）的破坏能。

$$W=\frac{FP}{2000} \tag{3-9}$$

式中，W 为破坏能，J；F 为作用力，N；P 为行程，mm。

计算出 5 点破坏能的算术平均值作为该轮胎的破坏能。

3.1.2.5 脱圈试验

脱圈试验只对轿车无内胎轮胎进行，载重车辆的无内胎轮胎不做此项试验。其原因是轿车速度快，无内胎轮胎充气力低。如果制造工艺不遵循设计要求，就容易产生脱圈。特别是当钢丝圈的直径稍大或钢丝圈下部的橡胶厚度不够时，都会引起脱圈问题。脱开后漏气，在无气压情况下就会发生汽车翻车事故。

此外，轿车轮胎的轮辋着合处斜度为 5°，比较容易脱出。而载重无内胎轮

始的轮辋着合处斜度呈 15°，充气压力高，行驶速度较慢，因而不易发生脱圈现象。

(1) 试验方法

① 试验轮胎应符合 GB/T 2978 的规定。

② 轮胎胎圈部位必须洁净，安装在外观光洁、不涂润滑剂或黏合剂、没有损坏变形且符合 GB/T 2978 规定的标准轮辋上，充以表 3-2 中规定的气压。

表 3-2 轿车无内胎轮胎脱圈阻力试验充气压力

轮胎分类	气压/kPa
标准型轮胎	180
增强型/超重负荷轮胎	230

注：轿车斜交无内胎轮胎充气压力，4PR（4 层级）同标准型轮胎，6PR（6 层级）同增强型/超重负荷轮胎。

③ 将轮胎轮辋组合体在 18～36℃的温度下至少停放 3h 后，再重新调到规定的气压。

④ 将轮胎轮辋组合体安装在试验机上，调整脱圈压块的位置。在轮胎胎侧圆周面上确定至少 4 个等间隔点，逐点进行试验。压块以规定的下降速度，向胎侧外表面施加压力，直到轮胎与轮辋脱开或达到规定的最小脱圈阻力值时为止。

(2) 试验结果 记录脱圈时或停止试验时的阻力值作为试验结果。

3.1.2.6 轮胎动平衡试验

在胎冠出现的不平衡情况称为静不平衡度，静不平衡的产生往往是由于胎面接头、帘线接头集中在一起所致。这种不平衡性对轮胎和汽车的性能影响很大，会引起胎面磨耗不均、汽车行驶时震动大、舒适性差、驾驶容易疲劳等，而且会加快汽车零件的损坏。

在轮胎肩部或胎侧存在多处不平衡的情况时，只有采用动平衡试验才能发现。引起动平衡差度主要是由于胎侧接头及帘线反包的高度不对称。动不平衡性会影响汽车驾驶的操纵性能，并会引起轮胎摆动及影响轮胎的转向系数。

(1) 试验条件 试验环境、试验轮胎、试验轮辋、试验气压应符合 GB/T 18505的规定。

(2) 试验步骤

① 将轮胎安装在试验机上，充气并使轮胎充分膨胀，在轮辋上正确就位，然后调整到规定的试验气压。

② 设定轮胎的不平衡校正半径和校正面间距。

③ 按规定的试验速度转动轮胎，测量静不平衡量和力偶不平衡量沿轮胎圆周上的分布。

④ 从测量值中减去轮辋和轮轴组合体的不平衡量，其差的最大值分别为轮

胎的静不平衡量和力偶不平衡量。该最大值在圆周上的位置分别为上述两个不平衡量的重点位置角。

⑤ 计算轮胎上下校正面的不平衡质量和重点位置角。

⑥ 使轮胎停止旋转。需要时在轮胎胎侧上打印重点或轻点标志，但是两种标志应有区别。

⑦ 对于静不平衡量、力偶不平衡量及其他校正量按 GB/T 18505 进行计算。

3.1.2.7 轮胎耐久性试验

轮胎耐久性也称使用寿命，它是指轮胎损坏前的行驶里程。它与胎面的磨损寿命、橡胶复合材料的疲劳寿命、轮胎生热以及轮胎可修复和胎面可翻新等性能密切相关。耐久性试验是在室内的轮胎试验机上进行的快速检测项目，其试验条件相对实际使用条件更加苛刻，主要考核轮胎的耐疲劳性和耐生热性。一般来说，耐久性试验结果好坏可部分反映轮胎生产厂家的质量水平。另外通过对耐久性试验后的轮胎损坏类型进行研究分析，也能对产品设计、改进提供参考。

(1) 试验设备 轮胎用转鼓试验机，转鼓直径为 1700mm±17mm，表面为平滑的钢制面，宽度应大于被试验轮胎的充气断面宽度。

(2) 试验条件

① 试验轮胎的外观应符合 GB/T 9743 和 GB/T 9744 的要求。

② 将轮胎安装在符合 GB/T 2977 和 GB/T 2978 规定的试验轮辋上。充气至规定的载重轮胎和轿车轮胎的充气压力。

③ 将轮胎轮辋组合体停放在 38℃±3℃试验温度下至少 3h。

④ 开动试验机。转鼓应在 5min 内匀速加速到规定的试验速度。

(3) 试验步骤

① 将停放后的轮胎气压重新调整至规定值，再停放 15min 后，测量轮胎主要尺寸。

② 将轮胎轮辋组合体安装到试验机的试验轮轴上，使轮胎垂直于转鼓表面，施加规定的试验负荷，按规定的试验条件进行试验。

③ 试验应按规定的程序连续进行，不得中断，不得重新调整气压，不得人为地冷却轮胎，要保持各阶段相应的试验负荷稳定不变。

④ 在完成规定阶段的试验后，要立即停机，测量轮胎气压和主要尺寸，待自然冷却后卸下轮胎，进行外观检查。

⑤ 每次测量应按时做好试验记录。

注意：当客户有特殊要求时，可按客户要求的试验条件进行试验。

3.1.2.8 高速性能试验

轮胎的高速性能是当今汽车轮胎的一项重要性能指标。其应该是能确保高性能车辆必需的高速行驶性能。高性能的轮胎必须具备的几个条件：

① 提高高速耐久性，在最高车速下高速耐久性好；

② 提高轮胎对地面的附着力，具有足够的驱动力、制动力和侧向力，特别是湿地牵引性；

③ 提高直线行驶的稳定性，在高速行驶下不摆振。

轮胎产生驻波时的速度称为临界速度，此时轮胎内的温度急剧升高，最终导致轮胎损坏，轮胎损坏时的速度称为破坏速度。

(1) 试验条件

① 试验轮胎的外观应符合 GB/T 9743 和 GB/T 9744 的要求。

② 将轮胎安装在符合 GB/T 2977 和 GB/T 2978 规定的试验轮辋上。充气至规定的轻型载重轮胎和轿车轮胎充气压力。

③ 将轮胎轮辋组合体停放在 38℃±3℃试验温度下至少 3h。然后将轮胎气压重新调整到原来的规定值。

(2) 试验步骤

① 将停放后的轮胎气压重新调整至规定值，再停放 15min 后，测量轮胎主要尺寸。

② 将按上述条件准备好的轮胎与轮辋组合体安装在转鼓试验机上并按规定的条件及顺序进行试验。

③ 转鼓以匀加速启动到初始试验速率的时间应在 5min 以内。其他试验阶段改变速率到速率稳定，所需时间小于 1min。

④ 试验应按规定的程序连续进行，不得中断，不得重新调整气压，不得人为地冷却轮胎，要保持各阶段相应的试验负荷稳定不变。

⑤ 在完成规定阶段的试验后，要立即停机，测量轮胎气压和主要尺寸，待自然冷却后卸下轮胎，放掉气压并按下面“（3）质量要求”对轮胎进行检查。

⑥ 每次测量应按时做好试验记录。

(3) 质量要求

① 试验结束时，轮胎的气压不应低于开始时的规定值。

② 轮胎试验后不得有下列外观缺陷：a. 裂口深达帘布层；b. 胎面胶或胎侧胶掉块，接头开裂；c. 胎面、帘布层脱层；d. 帘线断裂。经检查达到上述要求者，则认为高速性能合格。

3.1.2.9 低气压试验

目前国内外有一些对轮胎质量要求比较高的轮胎厂以及用户提出了特殊的轮胎试验，即低气压试验。低气压试验是在耐久性、高速试验之后增加的检测项目，试验条件更加苛刻。轮胎在低气压下滚动，轮胎的变形及生热增大，更易损坏。对此项试验，本章节不详细介绍。

3.1.2.10 X 射线检测

(1) 原理 轮胎的 X 射线试验机利用 X 射线发生器探头对准轮胎所测部位，然后由荧光屏显示或拍照，对轮胎的内在质量进行无损检测分析。

检查未充气轮胎的 X 射线机比较适用于载重子午线轮胎。它可检查带束层交叉的角度是否均匀、帘线有无弯曲、带束层的差级是否摆正以及帘线排列的密度、均匀程度等质量情况。此外，还可以查看胎面胶的接头是否正确、内部可能存在的杂物、气泡等缺陷以及胎体帘线的排列、胎圈反包是否对称的问题。以便对轮胎内部质量情况进行分析研究。

X 射线试验机在子午线轮胎生产厂中是必备的设备，轮胎在均匀性试验不合格时，可通过 X 射线检查分析不合格的原因。子午线轮胎生产线上一般都装备有 X 射线检验机，以控制成品的质量。

(2) 缺陷评价 X 射线无损检测的缺陷分类如下：①带束层接头裂开；②带束层差级偏歪；③胎体钢丝帘线弯曲；④胎体帘线排列不均；⑤胎体帘线断线；⑥胎圈钢丝翘头；⑦杂物类缺陷；⑧气泡类缺陷。

3.1.2.11 均匀性试验

对汽车操纵稳定性影响最大的是轮胎不均匀性中的侧向力波动和锥度效应。侧向力波动随着轮胎转动方向而变化，锥度效应是不随轮胎旋转方向改变而改变的轮胎侧向力偏移分力。均匀性不好的轮胎，在汽车行驶过程中容易产生横向摆动，不利于驾驶。

(1) 试验条件 试验温度、试验轮胎、试验轮辋、试验转鼓、试验气压、试验转速等应符合 GB/T 18506 的规定。

(2) 试验步骤

① 按规定选取和调整试验机的轮辋。

② 将轮胎安装在轮辋上，充气至规定的试验气压。

③ 使试验机主轴按规定的速度旋转，移动试验转鼓使其靠上轮胎，直至达到规定的负荷，保持主轴与转鼓轴的距离恒定不变，使主轴顺时针方向和逆时针方向各旋转两周以上，测量并记录下列数据：a. 径向力波动 RFV_1；b. 侧向力波动 LFV_1；c. 侧向力偏移 LFD_1；d. 径向力波动 RFV_2；e. 侧向力波动 LFV_2；f. 侧向力偏移 LFD_2；g. 锥度效应 CON；h. 角度效应 PLY。

(3) 数据分析 在均匀性试验机上测定的轮胎性能，根据用户规定的各项指标分为 A、B、C 等级，以 A 级均匀性最佳。各项性能描述如下。

① 径向力偏差主要反映了胎冠的跳动力。径向力偏差越大，汽车的乘坐舒适性就越差，也容易引起驾驶员疲劳。

② 侧向力偏差主要反映了轮胎的摆动性。如果侧向力偏差过大，就会使汽车在行驶中摇摇摆摆，方向盘把握不住，影响其操纵性能。

③ 径向力偏差最高一次谐波和侧向力偏差最高一次谐波这两项性能和径向力偏差、侧向力偏差对轮胎和汽车性能的影响基本相同，偏差值越小越好。

④ 侧向力偏移正方向（LFD_{CW}）及侧向力偏移反方向（LFD_{CCW}）通过这两项性能可计算出轮胎的锥度和跑偏值。

$$锥度=\frac{LFD_{CW}+LFD_{CCW}}{2} \tag{3-10}$$

$$跑偏=\frac{LFD_{CW}-LFD_{CCW}}{2} \tag{3-11}$$

锥度和跑偏都与汽车的操纵性有关，但锥度的影响更为显著。锥度值大，则在汽车行驶的操作中有被拉住的感觉。轮胎胎肩两边不对称、胎肩厚度不均、带束层偏歪等都会使锥度值变大。而跑偏主要反映出带束层的结构设计问题，如带束层帘线的密度、带束层弯曲时的不平剪切力和带束层厚度不均都会影响跑偏。此外，在同一汽车上，轮胎带束层的方向不同也会引起跑偏。

3.1.2.12 滚动阻力试验

(1) 概述 轮胎滚动时的能量损失称为滚动阻力。滚动阻力消耗的能量很大一部分转化为轮胎的热能，使轮胎的温度上升，既削弱了轮胎的抗磨损性和弯曲疲劳强度，又可能成为轮胎性能的限制因素。轮胎受力状态见图 3-1。滚动阻力的影响因素有轮胎温度、充气压力、载荷、速度、轮胎材料和设计、轮胎侧偏等。

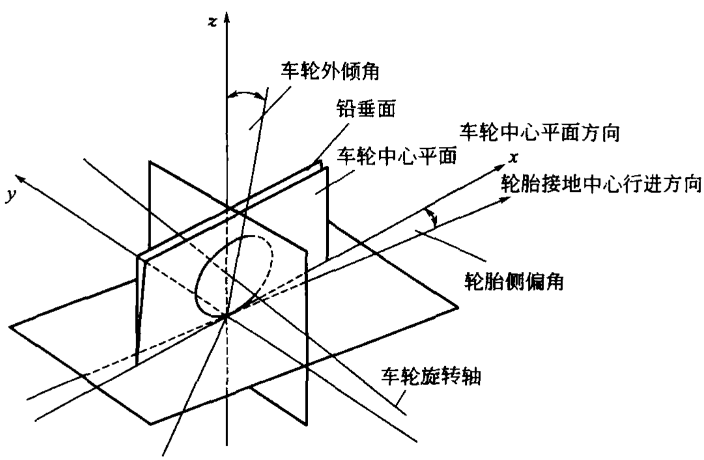


图 3-1 轮胎姿态角和牵引力

(2) 试验条件 标准试验条件包括环境温度、转鼓表面温度、试验气压、试验负荷、试验速度、时间和速度变量等应符合 GB/T 18861 的规定。

(3) 试验步骤

① 试运行 将试验轮胎安装在试验轮辋上，按规定的试验气压充气，然后将其安装在试验机上，按规定的试验负荷和规定的试验速度试运行。轿车轮胎和单胎负荷指数≤121的载重汽车轮胎的试运行时间不少于 1h，单胎负荷指数＞121 的载重汽车轮胎试运行时间不少于 2h。

② 冷却、调整气压、升温 按 GB/T 18861 的规定进行。

(4) 测量

① 测力法或扭矩法或功率法的测量　在试验轮胎完成升温行驶后立即进行测量。测量时间不超过 3min。数据采样次数应满足通过求平均值的方法减少轮胎不均匀性影响的需要。

测量参数有（见图3-2）：a. 轮胎试验气压；b. 试验负荷；c. 试验速度；d. 环境温度；e. 轮轴力和轮轴中心至鼓面的距离（测力法）或转鼓输入扭矩（扭矩法）或转鼓输入功率（功率法）。

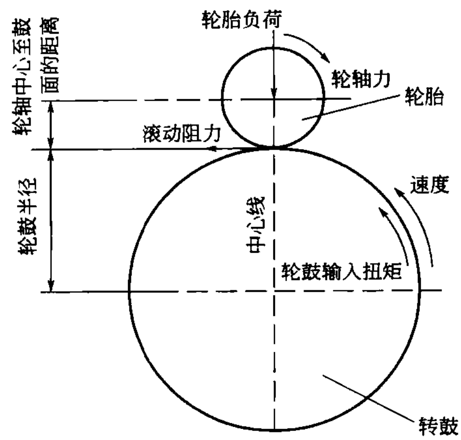


图 3-2　无附加损失时的转鼓与轮胎系统

② 减速度法中的附加损失测量　当采用减速度法时，应在试验轮胎虽已移开鼓面和转鼓电动机已切断电源，但两者仍按规定的试验速率转动时，测量试验速率、试验轮胎角减速度和转鼓角减速度。

③ 滚动阻力的计算

a. 试验轮胎的滚动阻力按式(3-12) 计算：

$$F_r = I_D \frac{\frac{\Delta\omega_v}{\Delta t}}{R} + RI_T \frac{\frac{\Delta\omega_v}{\Delta t}}{R_r^2} + \frac{M_{AP}}{R_r} - F_p \tag{3-12}$$

式中，F_r 为试验轮胎的滚动阻力，N；F_p 为附加损失，N；I_D 为转鼓的转动惯量，kg・m²；I_T 为试验轮胎与轮辋组合体的转动惯量，kg・m²；$\Delta\omega_v/\Delta t$ 为转鼓角减速度，rad/s²；M_{AP} 为试验轮胎的空气阻力矩，N・m；R 为转鼓半径，m；R_r 为试验轮胎的滚动半径，m。

$$R_r = R\frac{\Delta\omega_v/\Delta t}{\Delta\omega_p/\Delta t} \tag{3-13}$$

式中，$\Delta\omega_p/\Delta t$ 为试验轮胎角减速度，rad/s²。

b. 滚动阻力值的修正　环境温度在 20～30℃范围内但并非在 25℃的条件下测得的轮胎滚动阻力值，均应用公式(3-14) 进行修正。

$$F_{r25} = F_r[1 + k(t_{amb} - 25)] \tag{3-14}$$

式中，F_{r25} 为在标准环境温度（25℃）下的轮胎滚动阻力，N；F_r 为在实际环境温度（t_{amb}）下的轮胎滚动阻力，N；t_{amb} 为实际测量时的环境温度，℃；k 为轮胎滚动阻力的温度修正系数，轿车轮胎和负荷指数≤121 的载重汽车轮胎 $k=0.01$，负荷指数>121 的载重汽车轮胎 $k=0.006$。

c. 标准环境温度下的滚动阻力系数的计算　将试验轮胎在标准环境温度（25℃）下的滚动阻力值，代入公式(3-15) 计算试验轮胎的滚动阻力系数。

$$C_{r25} = F_{r25}/L_m \tag{3-15}$$

式中，C_{r25} 为试验轮胎在标准环境温度（25℃）下的滚动阻力系数；F_{r25} 为试验轮胎在标准环境温度（25℃）下的滚动阻力，N；L_m 为轮胎试验负荷，N。

3.1.2.13 充气轮胎的物理性能试验

除了使用专门的设备对轮胎进行上述性能的测定外，根据 GB/T 519 的要求还要进行轮胎的物理性能测试。测试的主要项目有拉伸性能、撕裂强度、硬度、耐磨性能、层间黏合强度、帘线角度、密度、骨架材料拉伸性能、耐老化性能、内胎试验等。具体试验方法按照 GB/T 519 的规定进行。这里不再赘述。

3.1.2.14 噪声测量

轮胎噪声是轮胎在滚动过程中形成的，主要包括三部分：空气扰动噪声、轮胎结构振动噪声及路面噪声。室内噪声试验是在半消音室内进行的，主要针对单个轮胎进行轮胎噪声形成机理、各种参数影响及噪声传递的评价研究。轮胎噪声声压级 L_R 在规定的速度范围内的任何速度下的轮胎噪声的声压级 L_V 按式(3-16)计算：

$$L_V = L_R + a\lg\left(\frac{V}{V_{ref}}\right) \tag{3-16}$$

式中，L_V 为轮胎速度范围内任何速度下的轮胎噪声的声压级；L_R 为报告中报出的经回归计算的轮胎噪声声压级，dB；a 为回归曲线的斜率，dB；V 为轮胎测试速度，km/h；V_{ref} 为根据轮胎规格选取的参考速度，km/h。

3.1.3 轮胎成品的分析测试仪器设备

用于轮胎成品的主要测试仪器/设备列于表 3-3 中，下面分别介绍。

表 3-3 轮胎成品主要的测试仪器/设备

序号	试验仪器设备名称	用　途
1	轮胎强度试验机	轮胎强度测定
2	轮胎胎圈阻力试验机	轿车胎胎圈阻力试验
3	轮胎转鼓试验机	轮胎高速和耐久性试验
4	轮胎滚动阻力试验机	轮胎滚动阻力的测定
5	轮胎均匀性试验机	轮胎均匀性试验
6	轮胎动平衡试验机	轮胎平衡性能检测测定
7	轮胎静负荷试验机	轮胎静态接地压力分布试验
8	轮胎 X 射线检测试验机	轮胎无损质量检验(实验室和生产线检测)

3.1.3.1 轮胎强度试验设备

轮胎强度试验机应具有足够长度的金属圆柱形压头，端部半球形直径见表3-4。力和位移指示器精度为满刻度的±1%。压头压入轮胎的速度为 50mm/min+2.5mm/min。充气压力为±10kPa。

表 3-4 轮胎强度试验机所用压头直径

轮胎种类	压头直径±0.5/mm
微型载重汽车轮胎	19
轻型载重汽车轮胎①	19
中型、重型载重汽车轮胎 ≤12 层级	32
中型、重型载重汽车轮胎 ≥14 层级	38

① 轮辋名义直径≥16in（1in＝0.0254m）、单胎负荷＞1500kg 的轻型载重汽车轮胎，压头直径为 32mm。

3.1.3.2 轮胎脱圈阻力试验机

轮胎脱圈阻力试验机由轮胎支撑轴、脱圈压块等组成，如图 3-3 所示。标准铸铝脱圈压块形状与尺寸如图 3-4 所示。不同轮辋直径的轮胎试验时，轮胎支撑轴中心到脱圈压块的水平距离 P 的取值见表 3-5。脱圈压块压迫胎侧的下降速率为 50mm/min±2.5mm/min。

表 3-5 不同轮辋名义直径轮胎试验时的 P 尺寸

轮辋名义直径代号	10	12	13	14	15	16	17	18	19
P/mm	216	241	254	267	279	292	305	318	330

注：65 及其以下系列轮胎用 P 尺寸，可按式(3-17) 求得：

$$P=D/2-H/4 \tag{3-17}$$

式中 P——轮胎旋转轴中心到脱圈压块的水平距离；
D——轮胎外直径；
H——轮胎断面高。

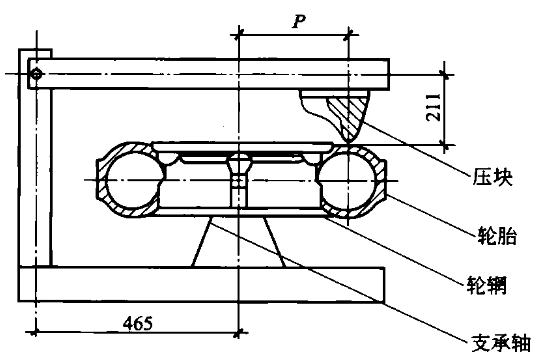


图 3-3 无内胎轮胎脱圈阻力试验机（单位：mm）

3.1.3.3 轮胎动平衡试验机

轮胎动平衡试验机是通过测量轮胎旋转时的不平衡力和力矩确定轮胎的不平衡量和重点位置角。试验机的技术参数和精度应符合 GB/T 18505 的规定。

3.1.3.4 轮胎耐久性和高速性能试验机

轮胎耐久性和高速性能试验机是采用轮胎用转鼓试验机，转鼓直径为

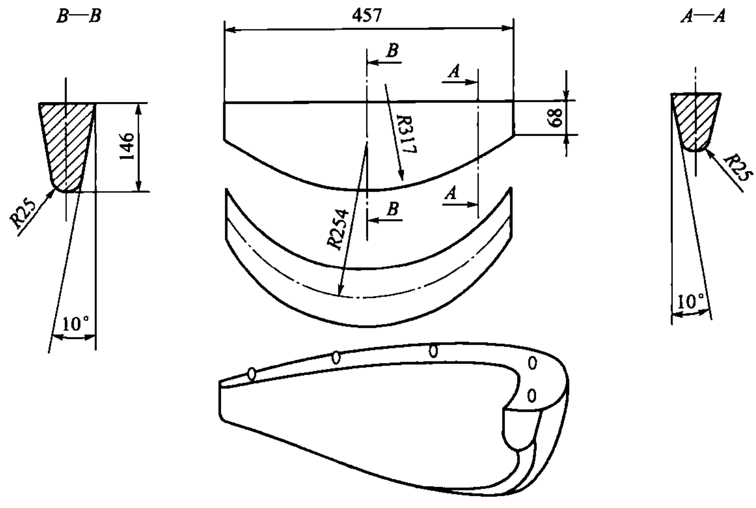


图 3-4　脱圈压块的形状和尺寸（单位：mm）

1700mm±17mm，表面为平滑的钢制面，宽度应大于被试验轮胎的充气断面宽度。转鼓径向全跳动允许偏差为 0.25mm。

3.1.3.5　轮胎 X 射线无损检测试验设备

轮胎 X 射线无损检测试验设备是采用轮胎 X 射线机，X 射线管应符合 GB/T 23664的规定。图像处理系统应具有进行电子偏差和增益校准的功能，确保能获得稳定、清晰的图像，使整个轮胎结构图像在显示器上滚动显示。X 射线屏蔽铅房的防护 X 射线等级应符合国家标准 GB/Z 117 的要求。机械运动系统由轮胎驱动系统、X 射线管驱动系统和探测器驱动系统组成。

3.1.3.6　轮胎均匀性试验设备

轮胎专用均匀性试验设备由以下部分组成：

（1）主轴，装有可调宽度的轮辋，轮胎可简便地安装在轮辋上；

（2）试验转鼓，其转轴与主轴平行；

（3）施力装置，该装置在试验过程中能使轮胎与转鼓间的轴距保持恒定；

（4）当轮胎与转鼓以规定的速度旋转时，有测量径向力和侧向力的装置。

① 主轴与转鼓轴在 10kN 径向力和 0.5kN 侧向力作用下的平行度应保持低于 0.25mm/m。

② 设备应有顺时针和逆时针两种方向旋转的装置。

③ 设备应具有在 10～250r/min 之间可调的转动速率。

④ 测定侧向力和径向力仪器的精度允许偏差为 2.5N。

3.1.3.7　轮胎滚动阻力试验设备

轮胎滚动阻力试验设备主要由转鼓为主的路面驱动系统、将试验轮胎压在转

鼓外周表面上的加负荷装置和检测试验数据的测量装置组成。由于轮胎滚动阻力系数较小，因此轮胎滚动阻力的测量必然是在存在较大力（主要是负荷）的情况下测量很小的力，这就要求试验设备必须有较高的精度。设备的性能要求和技术参数须符合 GB/T 18861 的规定。

3.1.4 计算机在轮胎成品分析测试上的应用

随着科学技术的进步，计算机已经被广泛应用在轮胎试验研究和检测上。另外国内外一些有实力的轮胎制造厂家或集团、研究单位也采用计算机进行一些轮胎试验的专门研究，例如德国大陆集团采用新型 CT 扫描仪来进一步改进其试验轮胎检测。这套设备正在汉诺威的研发中心进行安装，将极大地缩短测试轮胎所需的时间，并可提高在此过程期间所采集图像的质量。轮胎构造的每个部件都可以进行单独显示，这样就可以检测胎体的单个部件的磨损。

有的研究单位采用计算机系统模拟真实的驾驶情况，例如载荷、倾角、漂移、加速和制动扭矩，并检查这些驾驶情况对于轮胎不同部件的影响。这使得轮胎的不同部件可以采用 3D 的个体及作为轮胎的整体相联系进行全面分析。

目前，WinAC 数字图像处理技术已应用于轮胎动平衡测量机检测上，开发了轮胎质量自动检测的方法，该方法可精确地测量轮胎印痕与压力分布之间的关系以及印痕图案和压力分布图像的数据图像处理方法。并基于此方法开发了轮胎印痕检测系统，该系统简化了轮胎质量检测的过程和难度。同时，由于该系统是一种基于机器视觉的轮胎外径和内径视觉测量方法，与传统的人工测量相比，它具有非接触、无磨损、高速采集数据等无可比拟的优点；并且系统是在轮胎传送过程中完成轮胎内径和外径的自动测量，整个测量系统无需对轮胎进行定位，轮胎传送生产线也无需停止，满足轮胎生产线实时测量的要求。总之，随着轮胎工业的发展，计算机会被越来越广泛地应用于轮胎的检测中。

3.1.5 轮胎成品试验国家标准

(1) GB/T 519—2008，充气轮胎物理性能试验方法。
(2) GB/T 521—2003，轮胎外缘尺寸测量方法。
(3) GB/T 22036—2008，轮胎惯性滑行通过噪声测试方法。
(4) GB/T 18505—2001，汽车轮胎动平衡试验方法。
(5) GB/T 18506—2001，汽车轮胎均匀性试验方法。
(6) GB/T 18861—2002，汽车轮胎滚动阻力试验方法。
(7) GB/T 22038—2008，汽车轮胎静态接地压力分布试验方法。
(8) GB/T 23663—2009，汽车轮胎纵向和横向刚性试验方法。
(9) GB/T 23664—2009，汽车轮胎无损检验方法 X 射线法。
(10) GB/T 4501—2008，载重汽车轮胎性能室内试验方法。

(11) GB/T 19389—2003，载重汽车轮胎滚动周长试验方法。

(12) GB 9744—2007，载重汽车轮胎。

(13) GBT 2977—2008，载重汽车轮胎规格、尺寸、气压与负荷。

(14) GB/T 2978—2008，轿车轮胎规格、尺寸、气压与负荷。

(15) GB 9743—2007，轿车轮胎。

(16) GB/T 4502—2009，轿车轮胎室内性能试验方法。

(17) GB/T 21910—2008，轿车轮胎湿路面相对抓着性能试验方法。

(18) GB/T 19388—2003，轿车轮胎滚动周长试验方法。

(19) GB/T 9747—2008，航空轮胎试验方法。

(20) GB/T 13653—2004，航空轮胎 X 射线检测方法。

(21) GB/T 1702—2008，力车轮胎。

(22) GB/T 1703—2008，力车内胎。

(23) GB/T 9749—2008，力车轮胎性能试验方法。

(24) GB 518—2007，摩托车轮胎。

(25) GB/T 13203，摩托车轮胎性能试验方法。

(26) GB/T 1190—2009，工程机械轮胎技术要求。

(27) GB/T 26276—2010，工程机械子午线轮胎无损检验方法 X 射线法。

(28) SN/T 1636.10—2005，进出口轮胎检验规程 第 10 部分：工程机械轮胎。

3.2 胶管

3.2.1 概述

胶管的成品分析测试是保证产品质量的重要环节，是衡量产品是否达到规定的质量指标的主要依据。胶管的成品分析测试一般包括解剖试验、整体性能试验和外观质量检验。

3.2.2 胶管成品的分析测试

3.2.2.1 胶管的解剖试验

胶管的解剖试验就是从正常生产的胶管中，按标准规定抽取出一定数量的胶管样品，对其内衬层、外覆层进行拉断强度、耐老化、耐介质腐蚀、耐热、耐寒等性能和骨架层与胶层以及骨架层间的黏合强度进行测试。

(1) 胶层试样制备 胶管内衬层、外覆层试样的制备，可在胶管成品距管端 1m 外，切取所需长度，按照纵方向剖成 25mm 宽的长条（如图 3-5 和图 3-6 所示)，将剥下的胶条用砂轮打磨到标准规定的厚度，再按所需试验项目冲切成标准试样，然后进行拉伸强度、耐老化、耐介质腐蚀、耐热、耐寒等物理性能试验。

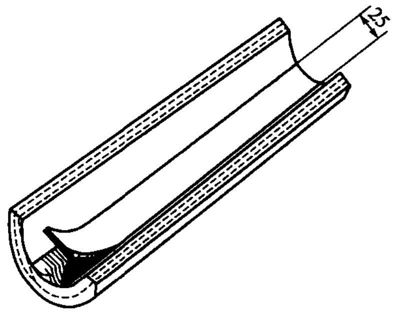


图 3-5 内衬层试样的制备（单位：mm）

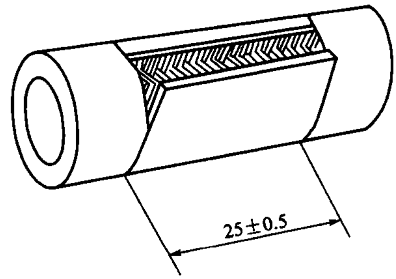


图 3-6 外覆层试样的制备（单位：mm）

有时胶管成品较薄，会使试样达不到标准厚度，可取胶管成品最大厚度部位，但经打磨后的试片厚度不能低于 0.8mm。胶管成品带有金属线，不能在距管端 1m 外取试样时，允许在胶管柔软部位取样进行试验。

无法从内径 19mm 以下（包括 19mm）胶管的胶层取试样时，允许采用与成品同一胶料的半成品制成试样试验，但试验结果应加以说明。

(2) 胶层物理性能测试 胶层的物理性能，如拉伸性能、硬度、耐老化、低温脆性、耐屈挠性能、阻燃性能、耐液体等性能试验，按照橡胶物理机械性能试验各项目的标准方法进行。

3.2.2.2 胶管的整体性能测试

胶管整体性能测试的主要项目有尺寸的测量、附着力测试和液压性能测试，特殊用途的胶管除了以上基本测试外，通常还需做以下测试项目：低温屈挠测试、耐磨性能测试、燃烧性能测试、导电性能测试、透气性测试、耐臭氧性能测试、耐紫外线性能测试、脉冲性能测试、真空性能测试、容积膨胀测试、耐压扁性能测试、弯曲测试等。

(1) 胶管尺寸的测量 胶管尺寸的测量是检验胶管尺寸是否符合产品标准或技术文件的规定和设计要求，它包括胶管的内径、外径、壁厚、同心度、内外覆层厚度以及长度的测量等。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 9573—2003。

(2) 胶管各层间黏合强度的测试 胶管各层间的黏合包括内衬层与增强层、增强层与增强层和外衬层与增强层之间的黏合。胶管各层之间的充分黏合是软管在使用期间能否良好工作的基础，是胶管整体性能测试项目的最基本性能之一，它直接反应出胶管使用质量。测试主要步骤是将按照规定制备的试样两端分别夹在夹持器上，调整拉力试验机的夹持器移动速率为 50mm/min±5mm/min，进行试样的连续剥离，记录剥离至少 100mm 长度所需的力即为胶层之间的黏合强度，如果试样的长度不到 100mm，则记录剥离最长距离所需的力。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 14905—2009。

(3) 胶管液压性能测试 胶管液压性能测试的目的是测定胶管的使用安全系数、管体的气密性、管体变形情况，以及胶管在受压情况下的长度变化、圆周长度变化、扭曲、扭转和最大爆破压力等。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 5563—2006。

(4) 胶管低温屈挠测试 低温屈挠测试是考核胶管在低温环境弯曲的情况下，胶管的内衬层、骨架层、外覆层的损坏程度，以及接头在低温下的密封性能等。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 5564—2006。

(5) 胶管耐磨性能测试 耐磨性能测试反应胶管是否适应所输送的介质要求或者是否适应使用环境的要求，主要分为内衬层耐磨性能的测定和外覆层耐磨性能的测定两种。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 12721—2007 和 GB/T 20026—2005。

(6) 胶管耐燃性能测定 耐燃性能的测定主要反映胶管在使用过程中一旦引火是否符合防火安全的相关标准，通过测试可以检验产品是否符合阻燃标准和控制产品的质量。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 15907—2008。

(7) 胶管导电性能的测试 胶管导电性能的测试主要是通过测定胶管的电阻大小来判断胶管导电性能的好坏，测试的胶管有如下三种情况：只有内衬层导电、只有外覆层导电和全部用导电胶料制成的胶管，不同类型胶管的测试方法有所不同。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 9572—2001。

(8) 胶管透气性能测试 胶管透气性能测试的原理是通过测量在规定的时间内让气体通过胶管管壁渗透的体积来确定透气性能的好坏。测试的类型有如下三种：①测定除管接头外整个软管管壁对气体的渗透性，用于评价外覆层穿孔的胶管透气性；②测定胶管内衬层和增强层对气体的渗透性，用于评价气体通常从胶管的切割端的织物增强层渗出，外覆层未穿孔的胶管透气性；③测定规定时间内软管管壁对气体的渗透性，用于评价软管组合件的透气性。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 18422—2001。

(9) 胶管耐臭氧性能测试 耐臭氧性能测试主要是测定胶管外覆层在静态屈挠或动态弯曲条件下的臭氧龟裂情况。

静态屈挠龟裂情况的测试方法有三种：①内径 25mm 以下（包括 25mm）的胶管，用胶管本身进行试验；②内径大于 25mm 的胶管，用从胶管上切取的试样进行试验；③内径大于 25mm 的胶管，用从胶管外覆层上切取的试样进行试验。通常采用方法①和②，仅当不能按照方法②进行试验时才采用方法③。

动态条件下臭氧性能的评定原理是软管外覆层以新月形形状逆向弯曲暴露于臭氧中，定期检查其龟裂情况。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 2869—1997 和 GB/T 18949—2003。

(10) 胶管耐紫外线性能测试 耐紫外线性能测试主要是测定胶管在静态紫外线辐射下龟裂情况。测试方法有三种：①内径 25mm 以下（包括 25mm）的胶管，用胶管本身进行试验；②内径大于 25mm 的胶管，用从胶管上切取的试样进行试验；③内径大于 25mm 的胶管，用从胶管外覆层上切取的试样进行试验。通常采用方法①和②，仅当不能按照方法②进行试验时才采用方法③。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照GB/T 18950—2003。

(11) 胶管脉冲性能测试 脉冲性能测试是利用试验液体压力瞬间变化产生的脉冲作用来考核高压胶管及其总成的脉冲寿命。脉冲性能测试基本上是在模拟胶管的实际使用条件进行的，脉冲次数越高，胶管的使用寿命就越长。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 5568—2006、GB/T 12722—2008 和 GB/T 14904—1994。

(12) 胶管真空性能测试 真空性能测试主要检查排吸泥、喷吸砂、吸酸碱等抽吸类胶管有无离层凹陷、变形等缺陷，以保证胶管能够承受软管内负压使用过程中造成的压差。测试需要一台真空泵，真空极限应为 1.33×10^{-2}Pa。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 5567—2006。

(13) 胶管容积膨胀测试 容积膨胀测试是测定胶管在静态条件下的容积膨胀值。适用于胶管传输规定容积的流体时，要求在传输压力下软管的容积仅具有微小的变化情况。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 7129—2001。

(14) 胶管耐压扁性能测试 耐压扁性能的测试反映油槽车用胶管、潜水胶管等在使用中受到碾压力作用时的耐受能力。这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 5566—2003。

(15) 胶管弯曲测试 弯曲测试是测定胶管在达到规定弯曲半径时所需的力及观察胶管弯曲时的变形情况。

这项测试的具体要求和测试方法等可参照 GB/T 5565—2003。

3.2.2.3 胶管外观质量标准

胶管的质量除了与胶管整体性能有关外，胶管的外观质量也是十分重要的，所以还要根据有关标准和技术文件规定进行胶管外观质量检验。

① 通用输水橡胶软管、消防吸水胶管、压缩空气用橡胶软管、耐稀酸碱橡胶软管、织物增强吸水软管、排吸泥橡胶软管、内燃机车机油橡胶软管、农业喷雾用橡胶软管、岸上排吸油橡胶软管、氧气橡胶软管和乙炔橡胶软管等外观质量要求和外观质量等级的判定可参照 HG/T 2185—1991（2004）。

② 铁路蒸汽机车用给水胶管外观质量要求胶层不应有海绵状、内衬层裂口、起泡等缺陷。在不影响使用寿命的条件下，允许胶管外观缺陷按表 3-6 的规定检查。

表 3-6 铁路蒸汽机车用给水胶管外观质量标准

缺陷名称	一级品	二级品
外覆层起泡脱层	不允许有	不多于3处，须经一次修理完善
增强层脱层	不允许有	外层允许不多于2处，但须经一次修理完善
外覆层搭缝痕迹和裂口	允许有痕迹但不得裂口	允许有痕迹，外胶裂口累计长度不得超过胶管全长的5%，但须经一次修理完善
外界损伤	不允许有	外部允许有，但增强层不多于3处，须经一次修理完善
缠绳乱挡	不允许有	不允许有

注：1. 胶层或增强层搭接处相应的胶层厚度，允许减薄其搭接层的厚度。

2. 表中未规定的外观缺陷，由制造厂技术检查部门按本标准中类似缺陷判定等级。

3. 外观缺陷超出二级品标准者为不合格品，无使用价值者为废品。

③ 钢丝增强液压橡胶软管和软管组合件不允许有气泡、裂口、海绵、脱层、裸露钢丝等异常现象。如有特殊要求者，应由买方和制造厂协商确定。

④ 橡胶输血胶管外观质量应符合下列要求：当管壁有气泡通过时，用肉眼可以发现水和空气的分界面；内表面光滑，外表面允许有不明显的竹节等轻微缺陷；管壁内允许有直径0.3mm以下、间距不小于10mm的气泡。

⑤ 汽车气压制动胶管外观质量要求要符合下列标准：胶管不允许有脱层、气泡、裂纹和海绵现象；胶管表面允许有布边留下的痕迹线层波纹、水布皱褶和杂质引起的外覆层局部凹凸现象，但其深度或高度不得超过0.5mm，其累计长度不得超过胶管总长的10%。

⑥ 铁路机车车辆制动用橡胶软管外观质量应符合HG/T 2185的规定，软管的水包布皱褶痕迹轴向累计长度不超过软管全长的5%。

⑦ 全胶管的外观质量标准见表3-7。

表 3-7 全胶管的外观质量标准

缺陷名称	一级品	二级品
表面裂口	不允许有	不允许有
胶层海绵现象	不允许有	不允许有
表面痕迹和杂质	深度不大于胶层厚度的20%	深度不大于胶层厚度的30%
胶层气泡	最大长度不大于3mm，每米不多于1处	最大长度不大于5mm，每米不多于1处
不圆率	不大于25%	不大于30%
水包布皱褶痕迹	累计长度不得超过胶管全长的1%	累计长度不得超过胶管全长的3%
表面熟胶颗粒	不允许有	6m内不多于5处

3.2.3 胶管成品的分析测试仪器设备

3.2.3.1 橡胶软管外覆层耐磨耗试验机

橡胶软管外覆层耐磨耗试验机主要用于测试带有织物或钢丝增强层，并具有表面光滑和平整程度外覆层的液压胶管及其他相似类型的软管外覆层的耐磨耗性能。目前该试验机的技术主要是采用全数字CNC控制器、精密传动部件作为主

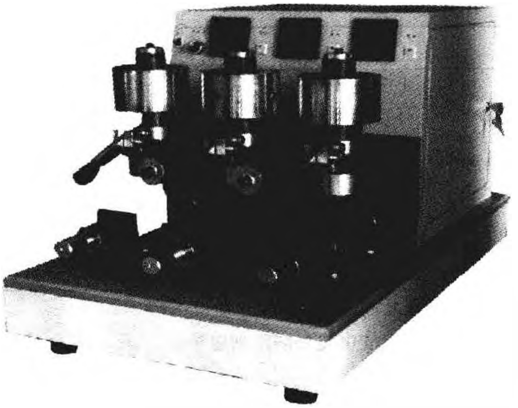


图 3-7 胶管耐磨试验机

控部件，独创的试验件安装方式，具有操作方便、试验数据准确、可扩展性高、试验范围广等优点。图 3-7 为胶管耐磨试验机 XRHA-60。

3.2.3.2 橡胶软管弯曲屈挠性能试验机

橡胶软管弯曲屈挠性能试验机用于测试橡胶软管的弯曲屈挠性能检测，目前的技术主要采用 PLC 可编程控制器、高性能触摸屏。操作简单，参数全面可视化，可以根据参数自动计算弯曲半径限位距离，全程数字式弯曲应力显示，试验数据准确，可扩展性高，试验范围广。图 3-8 所示为 WNT-1 型橡胶软管屈挠性能试验机。

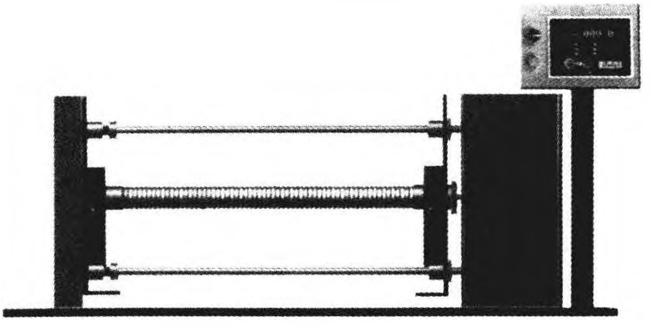


图 3-8 橡胶软管屈挠性能试验机

3.2.3.3 高压水压试验台

高压水压试验台是按照 EN ISO1402—1996、GB 7939、GB/T 5563 制作。软管安装和测试的操作方法符合 EN ISO 1402—1996 所规定的内容，设备的性能参数和试验方法符合 GB 7939、GB/T 5563 中的规定要求。适合 GB/T 10544 等要求。图 3-9 为 GLV-SY3000 型高压水压爆破试验台。

高压水压试验台的设备一般由试验箱体、动力箱组成，工业电脑 PLC、触摸屏、工控机、打印机和其他电气控制部分可选配。

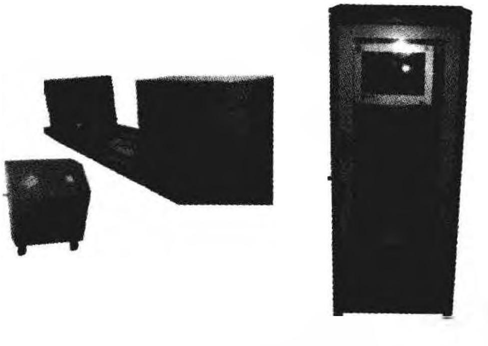


图 3-9 高压水压爆破试验台

3.2.3.4　液压胶管及总成脉冲实验台（交变压力测试设备）

液压胶管及总成脉冲实验台（见图 3-10）执行 GB 7939 液压软管总成试验方法，适用于以下三个标准中的液压脉冲试验：

① GB/T 5568，橡胶、塑料软管及软管组合件无屈挠液压脉冲试验；

② GB/T 14904，钢丝增强橡胶、塑料软管和软管组合件屈挠液压脉冲试验；

③ GB/T 10544，钢丝缠绕增强外覆橡胶的液压橡胶软管和软管组合件。

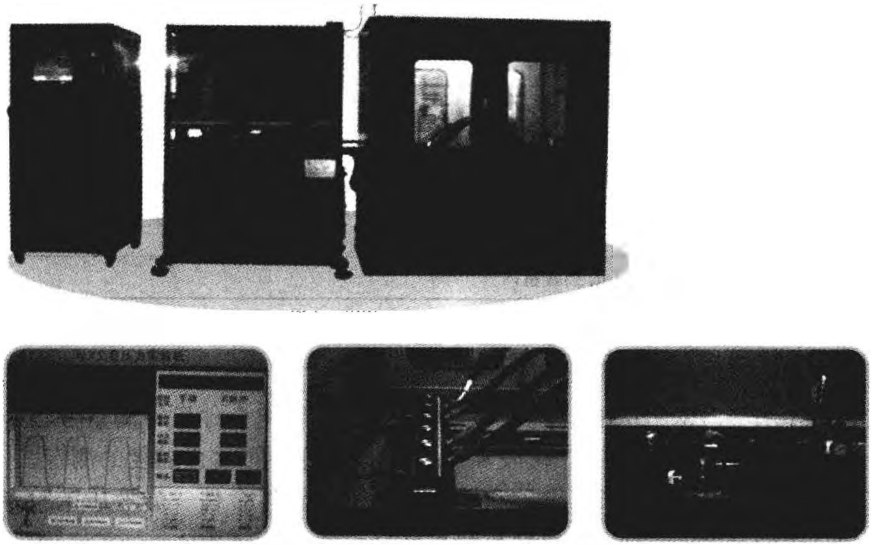


图 3-10　液压胶管及总成-脉冲实验台

液压胶管及总成-脉冲实验台主要技术参数特点见表 3-8。

表 3-8　液压胶管及总成脉冲实验台主要技术参数

设备动力	三相 AC380V
适用范围	工程液压管和各类制动软管
最大试验压力	70MPa
试验压力范围	10～70MPa
压力采样精度	传感器精度±0.25%
压力显示精度	±0.01%，最小刻度 0.1MPa
升压速率	100～700MPa/s
波形调节	方形波，梯形波
脉冲频率	试件总膨胀量≤25mL：0.1～2.0Hz 25mL≤试件总膨胀量≤50mL：0.1～1.5Hz
试验介质	液压油或水

续表

介质温度范围	室温～200℃
介质升温速率	从室温升温到200℃小于60min
环境温度	室温～200℃
环境升温速率	从室温升温到200℃小于60min
最大试验次数	100万次
最大试验量	6根
试验可调节距离	200～1200mm
试件安装方式	90°或180°
接口方式	预留通用接口
外形设备	主机
	试验箱
	控制柜
使用环境	干燥、通风的实验室内

3.2.4 胶管成品的分析测试国家标准

(1) GB/T 9573—2003，橡胶、塑料软管及软管组合件尺寸测量方法。

(2) GB/T 14905—2009，橡胶和塑料软管　各层间粘合强度的测定。

(3) GB/T 5563—2006，橡胶和塑料软管及软管组合件　静液压试验方法。

(4) GB/T 5564—2006，橡胶和塑料软管低温屈挠试验。

(5) GB/T 12721—2007，橡胶软管外胶层耐磨耗性能的测定。

(6) GB/T 20026—2005，橡胶和塑料软管内衬层耐磨性能测定。

(7) GB/T 15907—2008，橡胶、塑料软管燃烧试验方法。

(8) GB/T 9572—2001，橡胶和塑料软管及软管组合件电阻的测定。

(9) GB/T 18422—2001，橡胶和塑料软管及其软管组合件透气性的测定。

(10) GB/T 2869—1997，橡胶和塑料软管静态条件下耐臭氧性能的评价。

(11) GB/T 18950—2003，橡胶和塑料软管静态下耐紫外线性能测定。

(12) GB/T 5568—2006，橡胶、塑料软管及软管组合件无屈挠液压脉冲试验。

(13) GB/T 12722—2008，橡胶、塑料软管及软管组合件屈挠液压脉冲试验（半Ω试验）。

(14) GB/T 14904—1994，钢丝增强的橡胶、塑料软管和软管组合件屈挠液压脉冲试验。

(15) GB/T 5567—2006，橡胶、塑料软管及软管组合件真空性能的测定。

(16) GB/T 7129—2001，橡胶或塑料软管容积膨胀的测定。

(17) GB/T 5566—2003，橡胶或塑料软管耐压扁试验方法。

(18) GB/T 5565—2003，橡胶或塑料软管及纯胶管弯曲试验。

(19) HG/T2185—1991 (2004)，橡胶软管外观质量。

(20) GB/T 7939—2008，液压软管总成　试验方法。

(21) GB/T 18423—2001，橡胶和塑料软管及非增强软管　液体壁透性测定。

(22) GB/T 18424—2001，橡胶和塑料软管　氙弧灯暴晒　颜色和外观变化的测定。

(23) GB/T 18425—2001，蒸汽橡胶软管试验方法。

(24) GB/Z 18427—2001，液压软管组合件　液压系统外部泄漏分级。

(25) GB/T 18949—2003，橡胶和塑料软管　动态条件下耐臭氧性能的评定。

(26) GB/T 20024—2005，内燃机用橡胶和塑料燃油软管　可燃性试验方法。

3.3 输送带

3.3.1 概述

胶带是用橡胶与其他材料复合制造的环绕在两个（或两个以上）带轮上，用于将运动、动力或物料从一个位置传到另一位置的柔性条带物。胶带分为输送带和传动带，输送带是安装在输送机上用于承载和输送物料的带；传动带是带传动中用于传递运动和（或）动力的带。

输送带按结构形状分有端带和环形带两种类型；按带芯抗拉体材料的不同分为织物芯输送带、帆布芯输送带、帘布芯输送带、钢丝绳芯输送带；按使用环境要求的不同分为耐油输送带、耐酸碱输送带、耐冲击输送带、耐热输送带、耐寒输送带、导静电输送带、难燃输送带等。输送带的成品分析测试项目包括尺寸、拉伸性能、黏合性能、抗撕裂性能、耐热耐寒性能、直线度、成槽性、表面电阻、阻燃性能等。覆盖层的物理性能按硫化橡胶通用物理试验方法测试即可，这里不再赘述。

3.3.2 胶带成品的分析测试

3.3.2.1 输送带尺寸测量

(1) 输送带宽度、有端带长度、环形带周长的测量　采用测量误差不大于1mm的钢尺进行测量。测量宽度时，每个尺寸取3个测量值，取中位数为测量结果。测量有端带长度时，把带平放呈放松状态测量。测量环形带周长时，把带按图3-11所示放置在平整处，在带上标出 a、b、c、d 四点，使$\overline{ab}=\overline{cd}$，测量$\overline{ab}$段长度后，再分别把$\overline{ac}$段和$\overline{bd}$段放平测量长度，环形带的中心周长（$L_p$）按式(3-18)计算：

$$L_p=2\,\overline{ab}+\overline{ac}+\overline{bd} \tag{3-18}$$

环形带的内周长（L_i）按式(3-19）计算：

$$L_i = L_p - \frac{\pi d}{1000} \tag{3-19}$$

式中，L_i 为带的内周长，m；L_p 为带的中心周长，m；d 为带的厚度，mm。

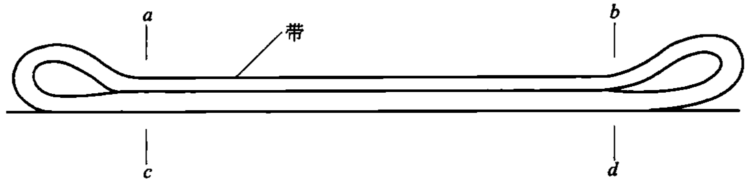


图 3-11 环形带测长

(2) 织物芯输送带总厚度和覆盖层厚度的测量 从样带上切取一块宽约50mm 的矩形试样，用橡胶厚度计测量图 3-12 所示的各测量点总宽度 d。把试样的上覆盖层完全剥除，在相同的测量点分别测出各点厚度 d_1，再把试样的下覆盖层完全剥除，在相同的测量点分别测出各点厚度 d_2。

$$上覆盖层厚度\ e_1 = d - d_1 \tag{3-20}$$

$$下覆盖层厚度\ e_2 = d_1 - d_2 \tag{3-21}$$

取各点厚度的算术平均值作为结果。

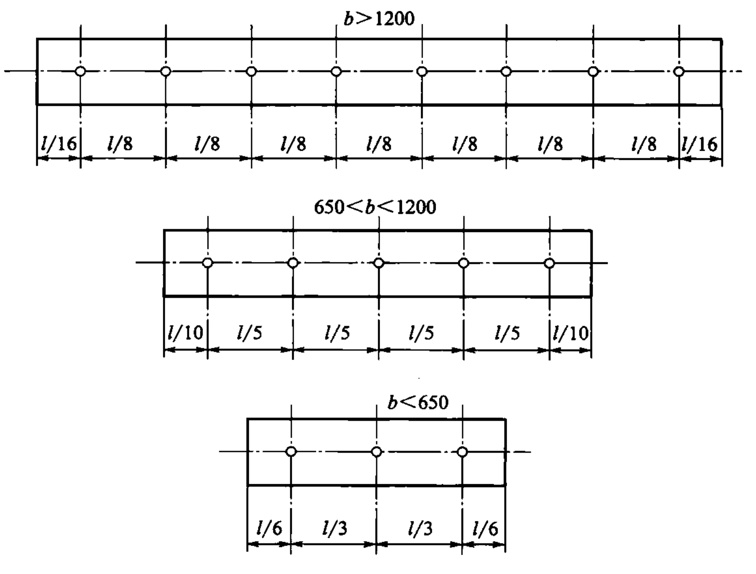


图 3-12 测量点的分布

(3) 钢丝绳芯输送带总厚度和覆盖层厚度的测定

① 方法 1 垂直于带边切取一块长约 150mm、包含两根钢丝绳宽度的矩形试样，如图 3-13 所示。用橡胶厚度计测量每一测量点的试样总厚度 d；除去两根绳上方的上覆盖层，如图 3-14 所示，测量同一点的厚度 d_1。测量应正好在钢

丝绳的垂直上方进行，并保证厚度计测足与钢丝绳表面接触，或与横向缓冲层表面接触。再除去下覆盖层，测量厚度 d_2，测量点应刚好在绳的垂直上方。计算后得出结果。

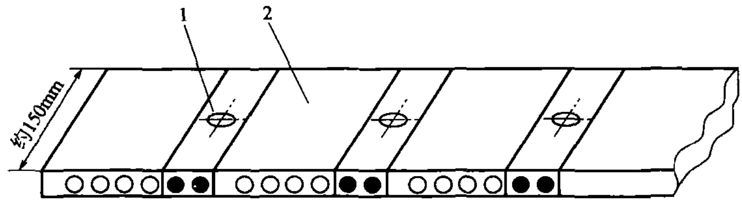
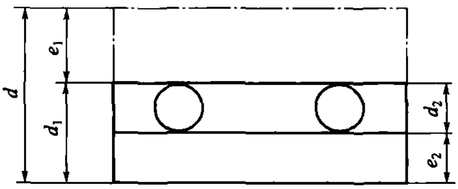
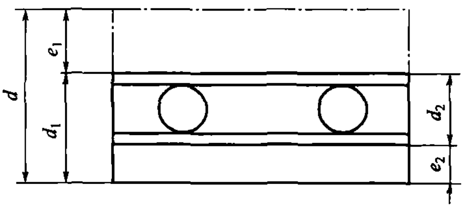


图 3-13 在全宽度样品带测定点切取的试样

1—测量点；2—试样



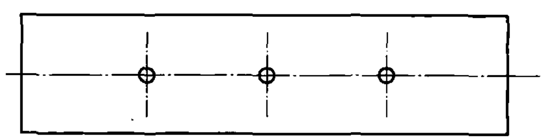
(a) 没有横向件(有或没有缓冲层)的试样横截面



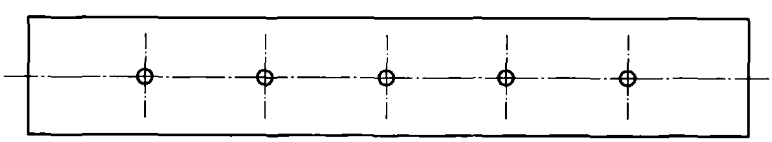
(b) 带有横向件的试样横截面

图 3-14 方法 1 的试样

② 方法 2 切取长度不小于 50mm 的全宽度试样，根据带宽 B 的大小按图 3-15 所示选取 3 个或 5 个测量点。用橡胶厚度计测量每一测量点的总厚度 d，在试样整个长度上除去宽为 20mm 的上覆盖层，如图 3-16 所示。在相同点测量厚度 d_1，再除去下覆盖层，测量厚度 d_2。计算结果。



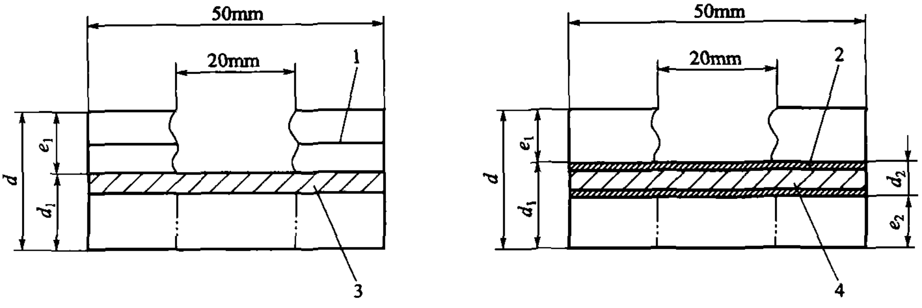
(a) $B \leqslant 1000mm$



(b) $B \geqslant 1000mm$

图 3-15 测量点的位置

③ 方法 3 用测量精度为 0.1mm，放大率不低于 8 倍的手提式放大镜在方法 2 规定的每个测量点测量绳的边缘和带表面之间的距离即可得到上覆盖层和下覆盖层的厚度。



(a) 没有横向件(有或没有缓冲层)的试样横截面　　(b) 带有横向件的试样横截面

图 3-16　方法 2 的试样

1—缓冲层；2—横向层；3,4—绳

3.3.2.2　输送带拉伸性能测试

(1) 织物芯输送带全厚度拉伸性能的测试　织物芯输送带的全厚度拉伸性能包括全厚度拉伸强度、拉断伸长率、参考力伸长率。用如图 3-17 所示的裁刀或电锯在离开带边至少 50mm 且无接头的部位切割试样，有 A 型、B 型、C 型、D 型试样，其形状和尺寸见图 3-18～图 3-21。试样的切割面必须与试样的表面垂直，纵向试样的纵向中心线应与带的纵向中心线平行，横向试样的横向中心线应与带的纵向中心线垂直。在带的拉伸强度大于 2000N/mm 时，才选择 D 型试样。

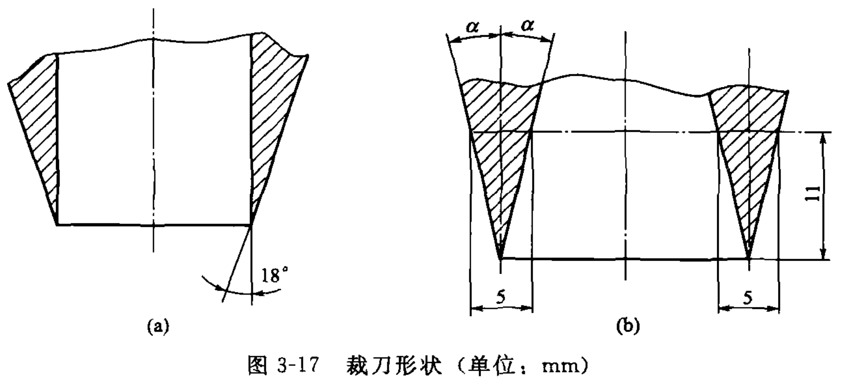


图 3-17　裁刀形状（单位：mm）

在试样上与试样纵向中心垂直，与试样中心等距地划两条标线，标距为 100mm，用游标卡尺（精确到 0.1mm）测量试样最窄处的宽度。将试样对称地夹在拉力试验机的两夹持器上，使纵向中心线、夹持器中心线与拉力的作用线方向一致。推荐使用具有横向锯齿形的夹持器，防止试样在整个拉伸试验过程中发生任何滑动。

试样不同，两夹持器内侧之间的距离也不同。A 型试样为 220mm±10mm，B 型和 D 型试样为 415mm±10mm，C 型试样为 240mm±10mm。

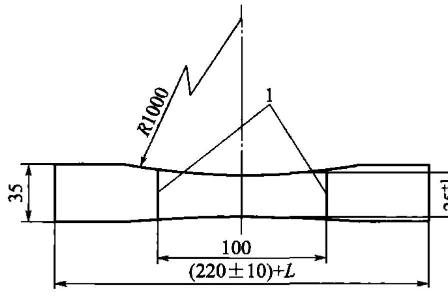


图 3-18　A 型试样（单位：mm）
L—两个夹持器的长度；1—标线

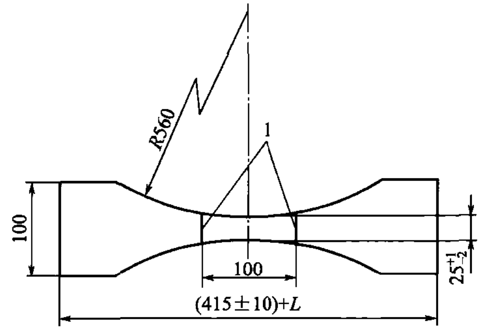


图 3-19　B 型试样（单位：mm）
L—两个夹持器的长度；1—标线

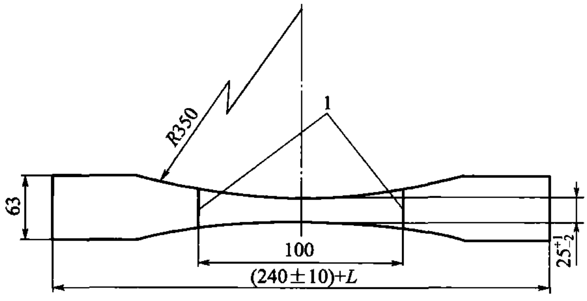


图 3-20　C 型试样（单位：mm）
L—两个夹持器的长度；1—标线

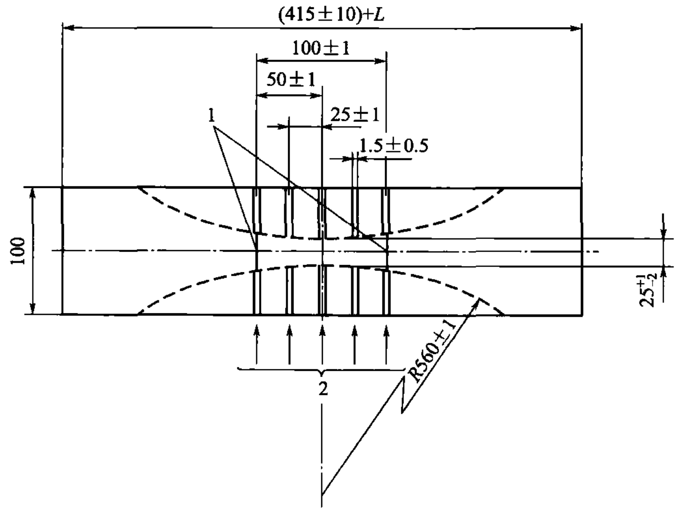


图 3-21　D 型试样（单位：mm）
L—两个夹持器的长度；1—标线；2—横切经线的切割点

在试验开始时，预加在试样上的负荷不应超过公称拉伸强度的0.5%。启动试验机，以恒定速度100mm/min±10mm/min持续拉伸试样。对于纵向试样，当拉力达到参考力值时，记录标距的增加量。继续试验直到拉力记录装置达到最大值，或者直到试样断裂，记录该最大力和该力时的标距。

拉伸强度等于试验过程中的最大拉力除以试验开始时试样的宽度。

$$拉断伸长率(\%)=\frac{L_2-L_1}{L_1}\times100 \tag{3-22}$$

$$参考力伸长率(\%)=\frac{L_R-L_1}{L_1}\times100 \tag{3-23}$$

式中，L_1为初始标距，mm；L_2为拉断时的标距，mm；L_R为拉伸至参考力时的标距，mm。

(2) 钢丝绳芯输送带纵向拉伸强度的测定 在离带边不小于50mm处，与带的轴线平行地切取如图3-22所示的A型试样或如图3-23所示的B型试样。试样的长度不小于450mm，宽度包含5根径向钢丝绳。厚度为带的厚度。如果带太厚以至试样无法夹牢，可以切取部分覆盖胶。

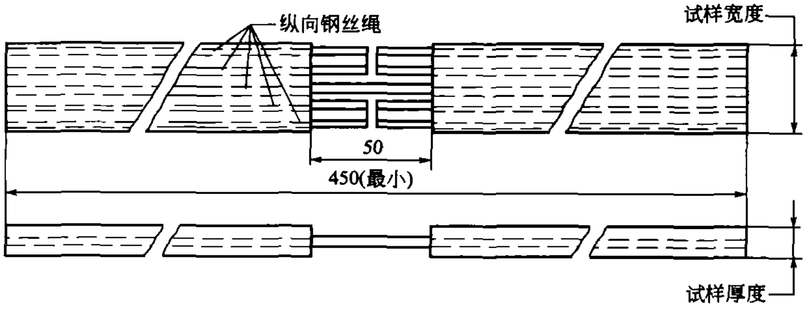


图3-22 A型试样（单位：mm）

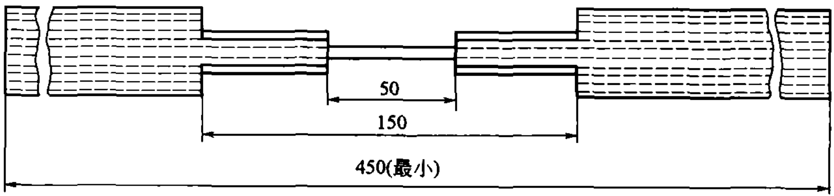


图3-23 B型试样（单位：mm）

建议使用有齿部分长度不小于80mm的横齿式夹持器夹持试样两端，5根钢丝绳都要夹牢。启动拉力试验机，以100mm/min±10mm/min的夹持器移动速度拉伸试样，记录试样断裂时的拉力。

带的纵向拉伸强度R按式(3-24)计算：

$$R(\text{N/mm})=\frac{F_C}{b} \tag{3-24}$$

式中，F为三个试样拉断力的算术平均值，N；c为带的纵向钢丝数目；b为带的公称宽度，mm。

3.3.2.3 输送带黏合性能测试

(1) 织物芯输送带的层间黏合强度的测定　在距带边至少100mm的部位切取宽度25mm±0.5mm、长度至少200mm的纵向或横向试样，试样的切割面应整齐。把试样的两层至少分离50mm，将分离的两夹持段夹入拉力试验机夹持器。启动试验机，以100mm/min±10mm/min的夹持器移动速度进行剥离试验，记录100mm剥离中的剥离力曲线。试验中试样应不与除夹持器以外的物体接触。

试样各层的剥离顺序采用图3-24的A法或图3-25的B法进行各层的剥离试验。

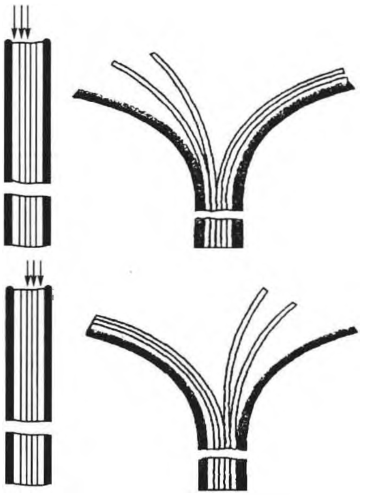


图3-24　采用A法时试样各层的剥离顺序（以5层织物为例）

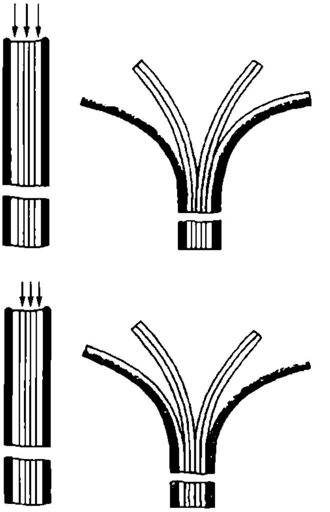


图3-25　采用B法时试样各层的剥离顺序（以5层织物为例）

试验得到黏合力多峰曲线，以中峰值力作为平均黏合力。以平均黏合力除以试样宽度作为黏合强度试验结果。

(2) 钢丝绳芯输送带覆盖层与带芯层黏合强度的测定　沿带的轴向平行方向，在距带边至少50mm的部位切割宽25mm、长至少150mm的试样。用刀子在试样两面紧贴钢丝绳的上、下边缘将覆盖层剥开最小50mm，将分离的两夹持段夹入拉力试验机夹持器。启动试验机，以100mm/min±10mm/min的夹持器移动速度对试样进行剥离试验，记录100mm剥离中的剥离力曲线。根据剥离曲线确定平均剥离力，平均剥离力与试样宽度之比就是覆盖层与带芯层黏合强度。

(3) 钢丝绳芯输送带钢丝绳拔脱黏合强度的测定　沿带的轴向平行方向，在距带边至少50mm且无钢丝绳接头的部位裁取如图3-26的试样。当绳直径小于或等于5mm时，试样长度最小为350mm；当绳直径大于5mm时，试样长度最

小为 450mm。试样宽度应包含五根纵向钢丝绳。试验段长度 L 按表 3-9 确定。若因试样较厚，难以进入夹具时，可将试样两端大约 100mm 被夹持部位的上、下覆盖胶减薄。

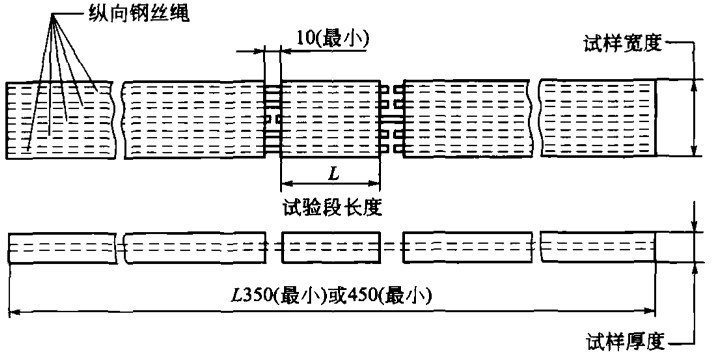


图 3-26　钢丝绳拔脱黏合强度试验用试样（单位：mm）

表 3-9　试验段长度 L 与绳直径 D 的关系　　单位：mm

绳直径 D	$D\leqslant 2$	$2<D\leqslant 5$	$D>5$
长度 L	25±1	50±2	100±2

将试样两端分别夹在拉力试验机的上、下夹具内，试样的钢丝绳轴线应与受力线相重合。启动试验机，以 100mm/min±10mm/min 的恒定速度进行连续的拉伸试验，读取试样钢丝绳拔脱时的最大负荷值，即为拔脱力。试样的钢丝绳拔脱力除以试样的试验段长度即为钢丝绳的黏合强度。

3.3.2.4　输送带抗撕裂性能测定

(1) 织物芯输送带撕裂力的测定　沿带的纵向，在距带边不小于 50mm 的部位切取长 300mm、宽 100mm±1mm 的矩形试样。如果试样在试验时试样未破裂而纬线被拉出，则试样宽度增加到 300mm。将试样从一端中央沿纵向切开约 100mm，把试样的两个切口端夹在拉力试验机的夹持器上，切口位于夹持器中央。启动试验机，以 50mm/min±10mm/min 的夹持器移动速度进行试验，直至裂口扩大至少 100mm。记录撕裂力曲线，峰值的中位数即为试样的撕裂力。

(2) 钢丝绳芯输送带开裂阻力的测定　在距带边不小于 150mm 的部位切取长 700mm、宽 400mm 的试样，在试样端部的中央沿纵向钢丝绳方向切割长约 150mm 的预割口，见图 3-27 试样切割示意。

将试样固定在拉力试验机夹持器上，把刀具（见图 3-28）插入预割口内，并固定在刀架上。对金属材料做横向增强体的输送带采用 A 型刀具，对化纤材料做横向增强体的输送带采用 B 型刀具。刀架和夹持器以 2.5m/s±0.5m/s 的相对速度运动，使刀具切割试样。记录试验过程中试验机对试样的拉力曲线，见图 3-29。图 3-29 中的 F 值即为试样的开裂阻力。

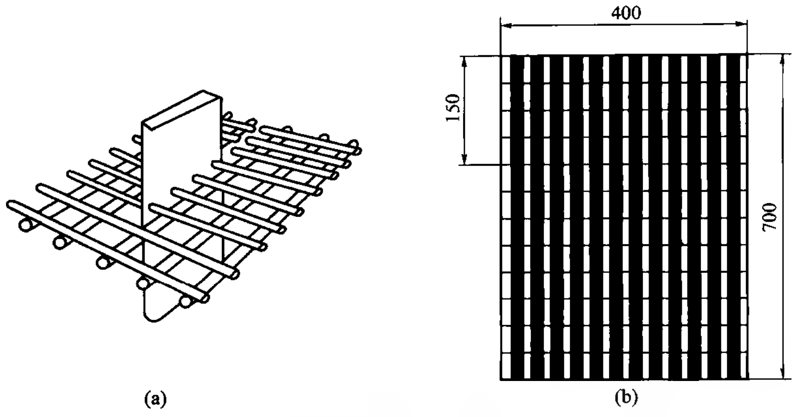


图 3-27 试样切割示意（单位：mm）

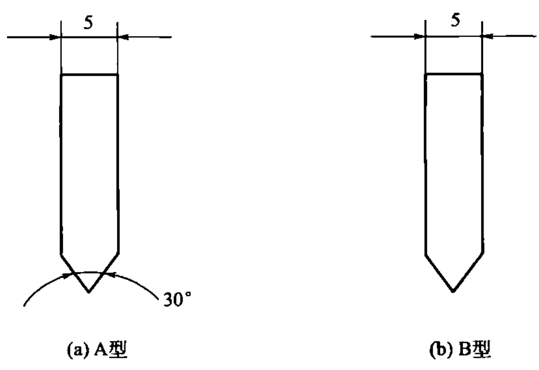


图 3-28 刀具（单位：mm）

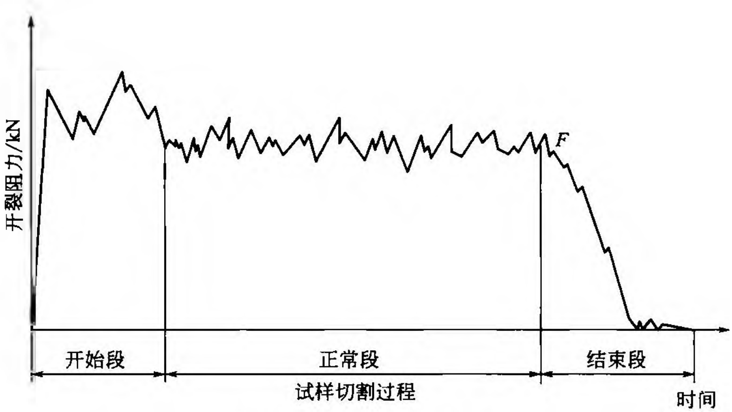


图 3-29 开裂阻力的求取

（3）钢丝绳芯输送带冲击强度的测定 切取长 700mm、宽 400mm 的试样。把试样夹在钢丝绳芯输送带冲击强度试验机的夹具中，两夹具之间的长度为

400mm，以相当于输送带的拉伸强度10%的拉力 F 对试样进行张紧。确定冲击点，调节试样，以保证试验中落锤冲头恰好落在横向增强体上，同时不得落在纵向钢丝绳上。把落锤固定在适当的高度，使首次冲击的冲击能量值（N·m）等于被测输送带的标称拉伸强度值（N/mm）的1/2。释放落锤以冲击试样，测量并记录冲击力和试样张紧力。

冲击能量逐次增加20%，反复进行冲击，直至带芯首次破坏或击穿为止。

冲击强度根据带芯被击穿或损坏时落锤的下落高度和质量按式(3-25)计算，结果修正到0.1N·m。

$$E=9.81W_bH \tag{3-25}$$

式中，E 为冲击强度，N·m；W_b 为落锤质量，kg；H 为下落高度，m。

可通过观察冲击力或试样张紧力的变化曲线判断试样是否出现带芯损坏或击穿。图3-30是试样未出现损坏情形，图3-31是试样带芯有损坏的情形，图3-32是试样带芯被击穿的情形。

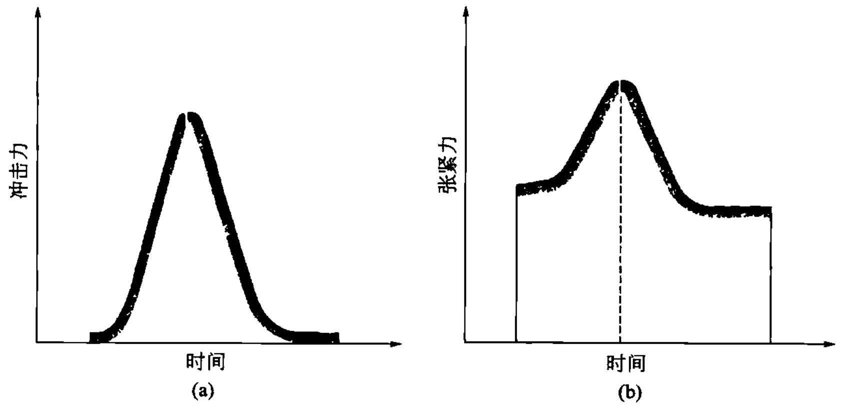


图3-30 试样未出现损坏的情形

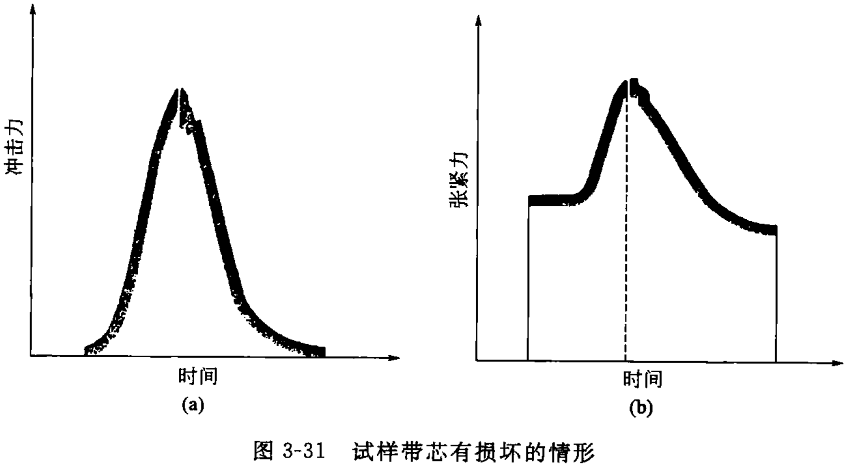


图3-31 试样带芯有损坏的情形

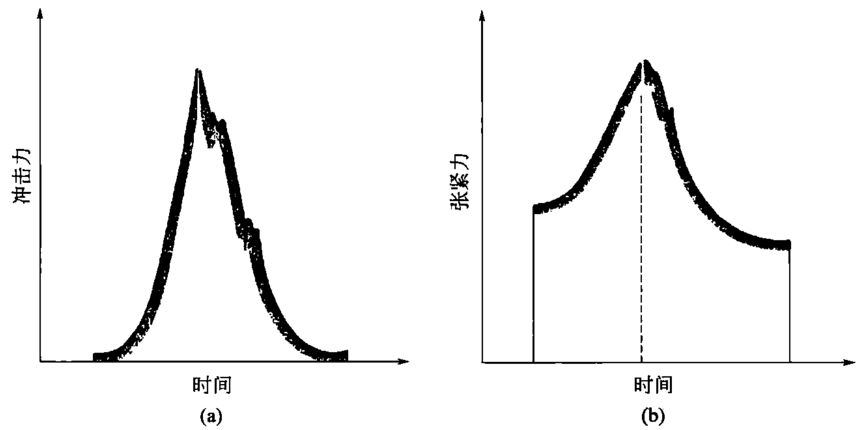


图 3-32 试样带芯被击穿的情形

3.3.2.5 输送带的耐热和耐寒性能测试

(1) 输送带的耐热性能测试 耐热输送带按试验温度不同分为三种型号：①可耐不大于100℃的试验温度；②可耐不大于125℃的试验温度；③可耐不大于150℃的试验温度。

在距输送带边至少100mm处切取边长为400mm的正方形试样。根据型号的不同，在热空气老化箱中的试验温度选取100℃、125℃或150℃，非耐热输送带选取较低的试验温度，如70℃，老化168h。测量热空气老化前后覆盖层硬度、拉伸强度、拉断伸长率，并计算老化前后的硬度变化量、拉伸强度变化率、拉断伸长率变化率。

(2) 输送带的耐寒性能测试 输送带的耐寒性能一般用－45℃和－50℃覆盖层拉伸耐寒系数表示，按照硫化橡胶拉伸耐寒系数的测定方法测定－45℃和－50℃覆盖层耐寒系数即可。

3.3.2.6 织物芯输送带直线度的测定

把输送带在平整面上展开放平，沿带边的任意部位将1根7m长的线拉直，并使线两端位于输送带边上，所测带边到直线的最大垂直距离即为直线度。

对于输送带宽不大于500mm或带长不大于20m的输送带，则拉1根5m长的线。

3.3.2.7 输送带成槽度的测定

切取长150mm的带段作为试样，测量试样的平放长度（L）和试样厚度。把试样安装在输送带成槽度试验装置上，确保夹持器能自由旋转且不对试样施加任何弯力。试样的承载面向上并以平置状态夹入悬吊着的夹持器内，让试样在自身的重力作用下下垂，由平行变为槽形。调整试验装置，使悬吊力在整个试验期间保持垂直。5min后测量试样的垂下挠度（F_1），如图3-33所示。输

送带成槽度以$\frac{F_1+0.5e}{L}$形式表示。

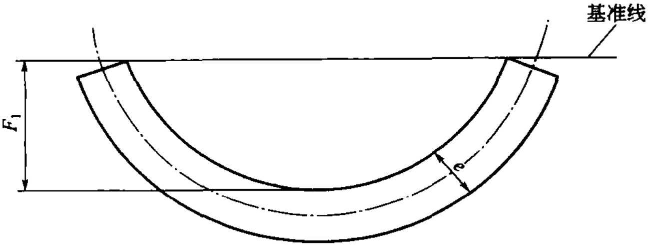


图 3-33 挠度 F_1 的测定

3.3.2.8 输送带表面电阻的测定

切取边长不小于 300mm 的正方形全厚度试样。用一块粘有硅藻土的干净布把试样的两个表面擦净，然后清除试样上的粉末；再用一块粘有蒸馏水的干净布擦拭，最后用干净布擦干。

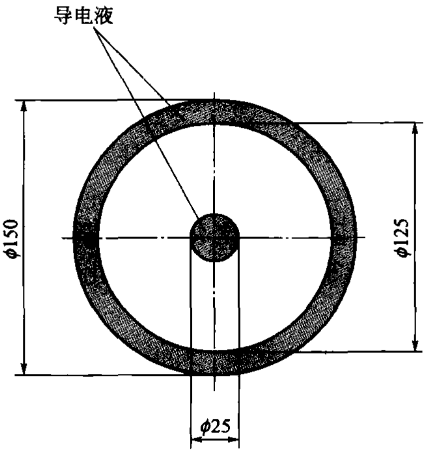


图 3-34 在试样上涂导电液部位（单位：mm）

在试样的一个表面涂上导电液，如图 3-34 所示。把试样放在绝缘材料板上，涂导电液的一面向上。把铜电极的底面擦净，放在试样上涂有导电液的相应部位。将外电极接地或与测量仪表的低压端相接，将内电极与测量仪表的高压端相接。通入电压 1min 后测量电阻。

3.3.2.9 输送带阻燃性能测试

(1) 煤气喷灯试验法 对于织物芯输送带，制取尺寸为 (200±5)mm×(25±1)mm 的具有覆盖层的纵向、横向试样各 3 个，去掉覆盖层的纵向、横向试样各 3 个；对于钢丝绳芯输送带试样，长度为 200mm±5mm，宽度尽可能为 25mm，并且包含两根钢丝绳，制取有无覆盖层的纵向试样各 3 个。

把试样夹于煤气喷灯法阻燃性能试验装置上，确保试样处于垂直状态。点燃喷灯并预热 2min，调整丙烷气流量，使火焰总高度在 150～180mm 之间，内焰高度约为 50mm。把热电偶置于火焰温度最高处（内焰锥尖上），测量的火焰温度为 1000℃±20℃时，把煤气喷灯倾斜 45°，并立即将火焰置于试样中心线处，喷嘴顶部距试样底部 50mm。45s 后移走喷灯而不熄灭喷灯，立即观察试样的燃烧情况和燃烧持续情况，并记录明焰持续时间和炽燃持续时间。

移走喷灯后 60s±5s 内，向试样垂直吹风 1min。观察并记录试样火焰的任

何再现情况和持续情况。

(2) 丙烷单燃烧器法 取 2 块长 2m、宽 1200mm 的试样，若带宽度小于 1200mm，取全宽。将试样于 0℃以上的室温干燥条件下展开平放 24h 以上，以消除弯曲变形。两个试样分别在输送带的两面进行，确保两个表面都被试验。

在试验前先称量好丙烷瓶的质量。在巷道的纵轴中心处安装台架，台架前端横向边缘与试样横向边缘持平。调整送风量，使在离地面 350mm 巷道内的风速为 1.5m/s±0.1m/s。将带有四条平行燃烧管的燃烧器放置在台架下方，使其中心线与试样中心线重合，从燃烧器顶部到试验台架顶部距离为 130mm±5mm。燃烧器末端横向喷气孔在试样前端横边内 50mm。点燃燃烧器，调整气体消耗速度使其立刻达到 1.30kg/10min±0.5kg/10min。燃烧 10min 后关闭气阀，当所有明焰和无焰燃烧消失后，将试样取出。试验结束时再次称量丙烷瓶的质量。

试验结束后，试样发脆或硬化、开裂、气泡及其他原来没有的缺陷都称为损坏。测量试样上下覆盖层剩全宽未燃坏的长度，作为阻燃性能结果。

(3) 滚筒摩擦法 滚筒摩擦法是把输送带试样以 180°包角包覆在试验装置的滚筒上，并承受规定的拉力，滚筒按规定速度转动，从而造成输送带试样与滚筒之间的摩擦，用滚筒表面温度和试验中是否出现明焰或炽热来表征阻燃性能。试验可在吹风或不吹风两种情况下进行。

从样带上沿带的纵向切取宽 150mm、长不小于 750mm 的全厚度矩形试样。试验之前，用砂布或合适工具对滚筒表面进行彻底的擦拭，开始试验的滚筒温度不得超过 30℃。将试样以 180°包角包覆滚筒，使待试验的覆盖层接触滚筒。将试样一端刚性地固定在一个夹持器中，另一端固定在拉紧装置上。对试验施加 343N 的拉紧力。启动试验机，使滚筒以 200r/min±5r/min 的转速转动，直至试样断裂。如试验 60min 时试样仍未断裂，则采用 686N 的拉紧力再继续试验 30min；如果试样仍未断裂，则采用 1029N 的拉紧力再继续试验 30min；如果试样仍未断裂，则采用 1372N 的拉紧力再继续试验 10min；如果试样仍未断裂，则采用 1715N 的拉紧力继续试验，直至试样断裂。

在整个试验过程中注意观察试样上是否出现明焰或炽热现象，并自动记录滚筒温度。

3.3.3 输送带成品的分析测试仪器设备

3.3.3.1 钢丝绳芯输送带冲击强度试验机

钢丝绳芯输送带冲击强度试验机由提供试样夹持力和张紧力的液压装置、冲击力和试样张紧力的测量装置及其变化曲线记录装置、带有冲头且具有一定质量的落锤、落锤固定和释放装置、落锤测高装置组成。图 3-35 为钢丝绳芯输送带冲击强度试验机试验装置。试样夹持后的有效长度为 400mm。

落锤冲头见图 3-36，其直径为 36mm，前端呈 60°的锥形，锥形前端为 $R12.5$mm 的球面。落锤质量和高度应确保冲击能量为 100～3000N·m。

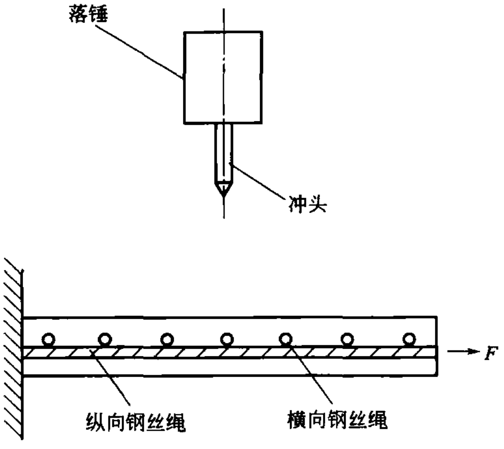


图 3-35 钢丝绳芯输送带冲击强度试验机试验装置

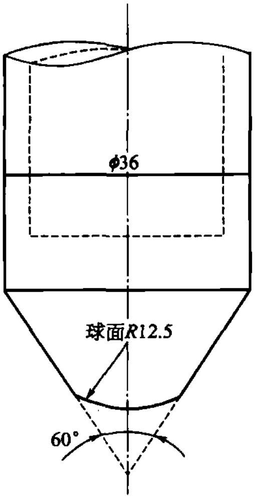


图 3-36 落锤冲头（单位：mm）

在落锤与冲头之间装有一个具有足够高响应频率的测力传感器，用来测量试样受的冲击力和试样张紧力的大小。

存储式移动记录仪或光点式连续线记录仪记录试样受冲击时冲击力和试样张紧力的变化。

3.3.3.2 输送带成槽度试验装置

图 3-37 为输送带成槽度试验装置。对两根水平的刚性棒做好支撑，两支撑点之间的长度应大于试样试验长度。两个夹持器用于夹住试样两端，夹持器长度

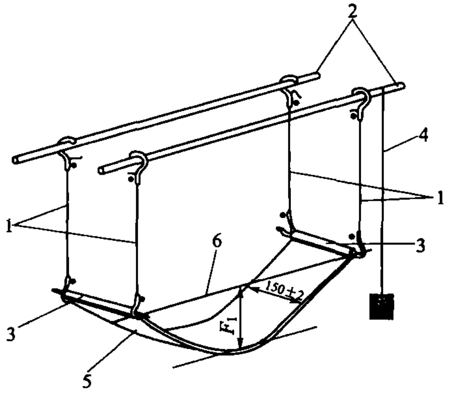


图 3-37 输送带成槽度试验装置（单位：mm）

1—四根钢丝悬线；2—两根水平的钢棒；
3—两个夹持器，每个夹持器 150mm 长；
4—铅垂线；5—试样；6—基准线

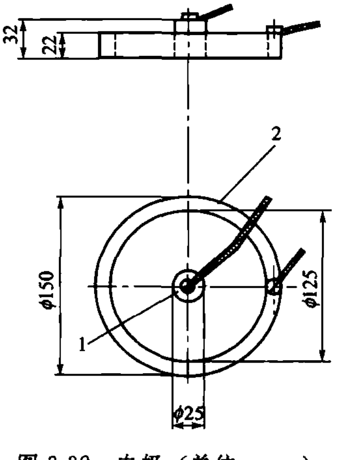


图 3-38 电极（单位：mm）

1—电极剥离质量 115g；
2—电极最小质量 900g

为 150mm，并具有足够的刚度，保证试样在宽度上不弯曲，同时不施加能影响试样挠度的任何弯曲力矩。四根等长的钢丝悬线两端带有可调的钩子，用于钩住水平棒和夹持器。

3.3.3.3 输送带表面电阻测定装置和材料

（1）欧姆表（电阻测试仪）：最大量程为 $10^{10}\Omega$，测量精度为±5%。

（2）两个圆柱形的同轴黄铜电极：一个为圆形，一个为环形，其尺寸和质量如图 3-38 所示；每个电极的表面应磨平抛光，每个电极各自与绝缘导线相连。

（3）直流电压：电压可调至 1000V，通过试样中的电流不能大于 10mA 或在试样中消耗的功率不大于 1W。

（4）导电液：表面电阻率不大于 $10^4\Omega$，导电液组分见表 3-10。

表 3-10 导电液的组分

组 分	用量/质量份
无水聚乙二醇(相对分子质量 600)	800
水	200
氯化钾	10
软皂(医用质量)	1

3.3.3.4 输送带阻燃性能试验装置

(1) 煤气喷灯法阻燃性能试验装置

① 喷管内径为 10mm±0.5mm 的煤气喷灯，如图 3-39 所示。

② 燃料：工业用丙烷气。

③ 计时装置：精确到 0.2s 或更高。

④ 试样支架矩形框架高度不小于 500mm，两边至少相距 75mm，安装合适的夹具夹持试样，试样处在垂直平面上距框架至少 20mm。

⑤ 采用 NiCr/NiAl 热电偶。

⑥ 吹风方式：正常的氧含量，温度不大于 30℃时相对湿度不大于 80%，风速为 1.5m/s。

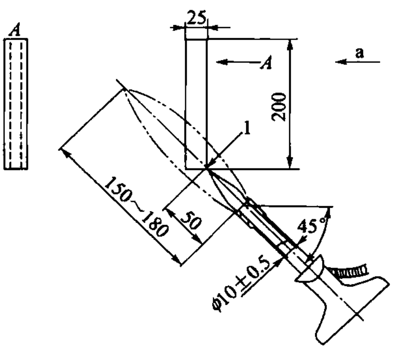


图 3-39 试验期间煤气喷灯和试样的放置说明（单位：mm）

1—热电偶；a—喷灯移走后的吹风方向

(2) 丙烷单燃烧器法阻燃性能试验装置

① 巷道横截面面积不大于 $6m^2$，高度 1.9～2.25m，宽度 1.9～2.75m。装有可调抽风机使空气流通。地面为混凝土地面，巷道长度不少于 15.0m。

② 试验台架如图 3-40 所示，呈矩形框架结构，由外径 20～25mm 的耐酸不锈钢管（18/8）制成。台架长 2.20m，宽 1.25m，最高点到地面距离为 350mm。台架两侧的上部有两根角钢，角钢上开有若干槽口，这些槽口用来放置 15 根不锈钢棒。钢棒直径为 10mm，长为 1.4m，钢棒在槽口内可以自由转动。台架用

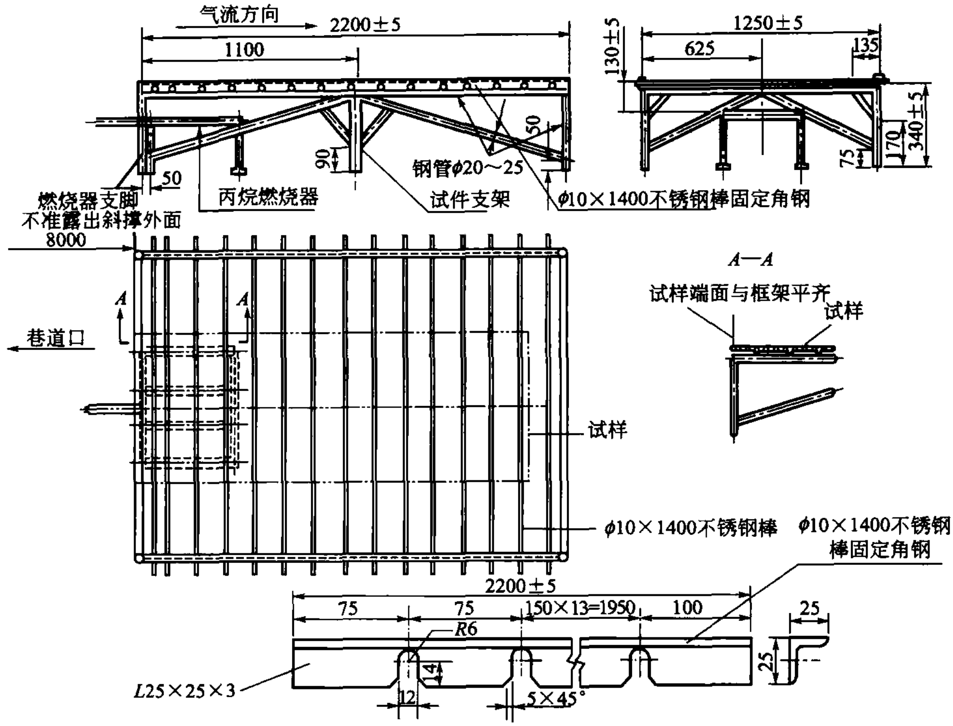


图 3-40 丙烷燃烧装置 （单位：mm）

来放置试样。两个台架纵向连接总长度为 4.4mm。

③ 燃烧器如图 3-41 所示。由外径为 20～25mm 的耐酸不锈钢管（18/8）焊接成边长为 450mm±9mm 的方形框架，燃烧器距地面高 220mm±5mm。钢管上开有 52 个直径为 1.5mm±0.1mm 的小孔，孔距为 50mm。

④ 风速计安装在巷道中心线距地面 350mm 的高度上，至少距巷道入口 7.25m，距离台架靠近巷道入口端 750mm 处。

⑤ 热电偶用来测量进入的空气温度，安装在巷道内，距巷道前端 300mm，离开巷道壁 50mm 的中央位置。

(3) 滚筒摩擦法阻燃性能试验装置 滚筒摩擦法阻燃性能试验装置见图 3-42，由滚筒、测温系统、拉紧系统、吹风系统、抽风系统组成。

① 滚筒采用 45# 钢制作，外径为 210mm±1mm，沿长度各处的直径差值不得大于 1mm。滚筒安装在水平轴上，在各种载荷下的转速均应保持为 200r/min±5r/min。需要功率不小于 7.5kW 的电动机驱动。

② 测量系统由热电偶、引电器和温度记录仪组成。使用 NiCr/NiAl 铠装热电偶，热电偶的公称外径为 2mm，并用卡套螺纹固定于滚筒外壳上的热电偶室内，安装在滚筒内部沿长度的中部，其测量端距滚筒表面的间距不得大于 0.5mm。

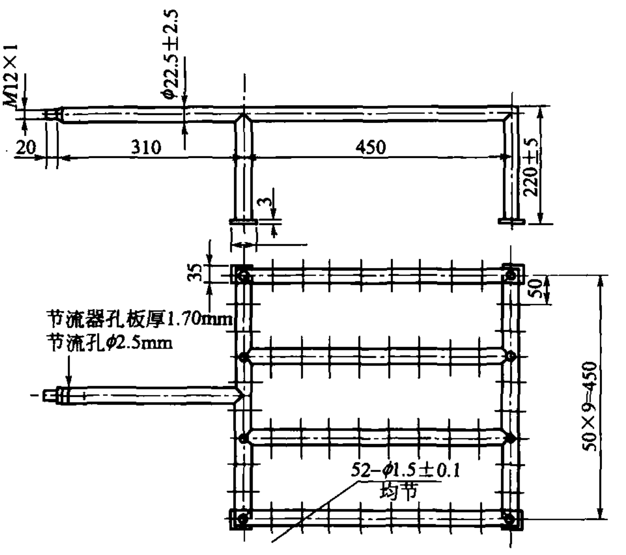


图 3-41　丙烷燃烧器（单位：mm）

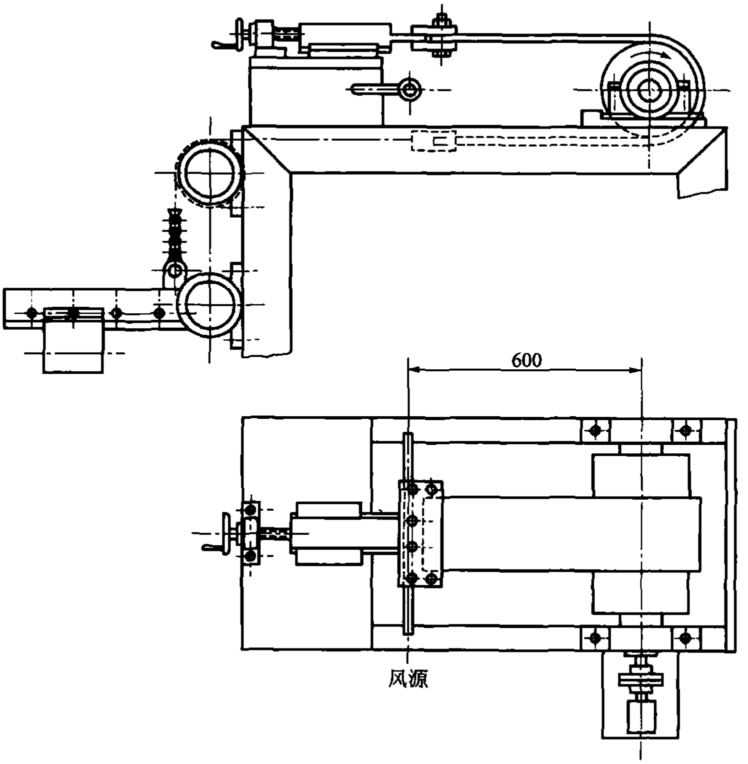


图 3-42　滚筒摩擦试验装置（单位：mm）

③ 拉紧系统用于在试验中对试样施加拉力，可采用一个带有滑块的杠杆和两个夹持器的方式。通过调整滑块在杠杆上的位置，拉力系统对试样施加规定的拉力。

④ 吹风系统由风源和吹风管等组成。吹向滚筒的空气流的速度应为 2.0m/s±0.1m/s，其温度不得低于 5℃。空气流是从与压缩空气源相接的风管上预先钻制的单排小孔中吹出的，风管水平安装在滚筒未被试样包覆的一侧，即在试样上下分支之间、与滚筒中心线等高且等距 600mm 的位置上。风管上的小孔朝向滚筒。

应采用测量误差不大于±5%的风速计定期对风速进行检查。检查时，风速计放在风管与滚筒之间、与风管等高而且距滚筒表面 200mm 的位置上。

⑤ 抽风系统由风机和风罩组成，用来抽走因试样摩擦而产生的烟尘，风速应不大于 0.5m/s。

3.3.4 输送带成品的分析测试国家标准

（1） GB/T 7984—2001，输送带　具有橡胶或塑料覆盖层的普通用途织物芯输送带。

（2） GB/T 9770—2001，输送带　具有橡胶或塑料覆盖层的普通用途钢丝绳芯输送带。

（3） HG/T 3646—1999，普通用途防撕裂钢丝绳芯输送带。

（4） HG 2539—1993，钢丝绳芯难燃输送带。

（5） GB/T 10822—2003，一般用途织物芯阻燃输送带。

（6） HG 2014—2005，钢丝绳牵引阻燃输送带。

（7） HG/T 3973—2007，一般用途钢丝绳芯阻燃输送带。

（8） HG 2805—1996，煤矿井下用织物芯阻燃输送带。

（9） GB21352—2008，矿井用钢丝绳芯阻燃输送带。

（10） MT 914—2008，煤矿用织物整芯阻燃输送带。

（11） MT 668—2008，煤矿用钢丝绳芯阻燃输送带。

（12） MT 669—1997（2005），煤矿用阻燃钢丝绳牵引输送带技术条件。

（13） MT 830—2008，煤矿用织物叠层阻燃输送带。

（14） HG/T 2297—92，耐燃输送带。

（15） HG/T 3647—1999，耐寒输送带。

（16） GB/T 4490—2009，织物芯输送带　宽度和长度。

（17） GB/T 5753—2008，钢丝绳芯输送带　总厚度和覆盖层厚度的测定方法。

（18） GB/T 3690—2009，织物芯输送带　全厚度拉伸强度、拉断伸长率和参考伸长率试验方法。

（19） GB/T 5754.2—2005，钢丝绳芯输送带　纵向拉伸试验　第 2 部分：纵向拉伸强度的测定。

（20） GB/T 5755—2000，钢丝绳芯输送带　钢丝绳黏合强度的测定。

（21） GB/T 6759—2002，输送带的层间黏合强度的测定。

(22) GB/T 17044—1997，钢丝绳芯输送带 覆盖层与带芯层黏合强度试验方法。

(23) GB/T 7985—2005，输送带 织物芯输送带抗撕裂扩大性试验方法。

(24) GB/T 7983—2005，输送带 横向柔性和成槽性试验方法。

(25) GB/T 3684—2006，输送带 导电性规范和试验方法。

(26) GB/T 3685—2009，输送带 实验室规模的燃烧特性要求和试验方法。

(27) GB/T 16412—2009，输送带 丙烷单燃烧器可燃性试验方法。

(28) GB/T 7986—1997，输送带 滚筒摩擦试验方法。

3.4 传动带

3.4.1 概述

传动带是带传动中用于传递运动和（或）动力的带。传动带按结构不同分为V带、平带、多楔带、同步带、六角带，V带又分为普通V带、窄V带、宽V带、半宽V带、大楔角V带、变速V带和联组V带，同步带又分单面同步带和双面同步带，双面同步带又分为对称齿双面同步带、交错齿双面同步带。传动带的成品分析测试项目有尺寸、拉伸性能、同步带齿体剪切强度、黏合性能、耐臭氧性能、耐高低温性能、抗静电性能、阻燃性能、疲劳性能等。

3.4.2 传动带成品的分析测试

3.4.2.1 传动带尺寸测量

(1) V带基准长度、露出高度、中心距变化量的测量 将V带安装在测长机两带轮的轮槽中。施加测量力，将V带转动至少两圈，使之与带轮贴合良好。然后在V带连续转动过程中，观察测量轮轴的中心距变化情况。记录V带在转动一周过程中的中心距最大值和最小值。待停稳后，在V带与带轮接触弧段的任意点上带顶宽中央部位测量V带在轮槽中的露出高度，取测量任意三点的平均值作为露出高度测量结果。

V带的基准长度 L_d 按式(3-26) 计算：

$$L_d = E_{max} + E_{min} + C_d \tag{3-26}$$

式中，L_d为V带基准长度，mm；E_{max}为两带轮的最大中心距，mm；E_{min}为两带轮的最小中心距，mm；C_d为带轮基准圆周长，mm。

中心距变化距 ΔE 按式(3-27) 计算：

$$\Delta E = E_{max} - E_{min} \tag{3-27}$$

(2) 平带长度的测定 平带的长度以分段测量的加和值确定。将平带放平，在不受拉力的情况下，沿平带的任一表面分段逐次测量长度，将各段长度相加，即为自由态节线长。环形带则用平带的厚度和正常安装张力下与不受张力下长度之差值加以修正。

对于长度不大于 30m 的平带，每段长度应为平带公称长度的 1/3～1/4，但最后一段可以小于 1/4；对于长度大于 30m 的平带，每段测量的长度应不小于 7.5m，而且不大于平带的公称长度的 1/3，但最后一段可以小于 7.5m。

平带内周长按式(3-28) 计算：

$$L=L_p-\frac{\pi t}{1000} \tag{3-28}$$

式中，L 为内周长，m；L_p 为自由态节线长，m；t 为平带厚度，mm。

(3) 平带厚度和厚度横向差的测定 沿平带的横向切取长度为平带全宽度、宽度为 50mm 的矩形试样。按图 3-43，在试样表面上沿试样长度方向的中轴上标出三个测量点。用橡胶厚度计测量各点的厚度。三个厚度测量值的平均值作为厚度测量结果；任意两个厚度测量值差值中的较大值作为厚度横向差的测量结果。

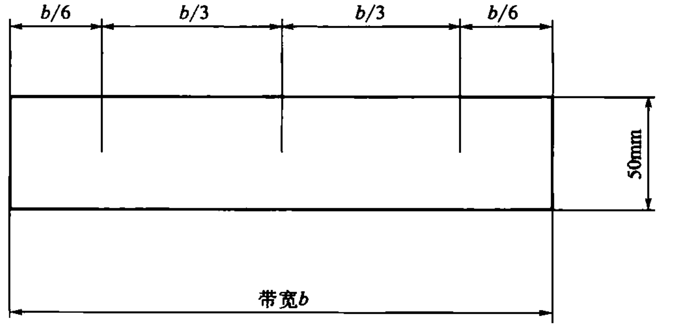


图 3-43 测量点的测定（单位：mm）

(4) 汽车 V 带和多楔带有效长度的测定 把带安装在测长机上，先将带转动至少两圈，使带与轮槽配合好，测量两带轮在测量力作用下的中心距 E。带的有效长度 L_e 按式(3-29) 计算。

$$L_e=E_{max}+E_{min}+U_e \tag{3-29}$$

式中，L_e为带的有效长度，mm；E_{max}为带轮中心距最大值，mm；E_{min}为带轮中心距最小值，mm；U_e为测量带轮的有效圆周长，mm。

3.4.2.2 传动带拉伸性能测试

(1) V 带拉伸强度和伸长率的测定 取一段长 250mm 以上的全截面 V 带作为试样，在试样上标出测定伸长率用的两条标线，标线间的距离为 100mm。将试样两端分别夹于拉力试验机的两个夹持器上，试样纵向中心线与受力方向一致。以 50mm/min 的速度对试样进行连续拉伸。记录拉力达到参考力和断裂发生时的拉力和标距。拉伸试验过程中的最大力值就是 V 带拉伸强度。参考力伸长率或拉断伸长率按式(3-30) 计算。

$$r(\%)=\frac{L_r-L_0}{L_0}\times 100 \tag{3-30}$$

式中，r 为参考力伸长率或拉断伸长率，%；L_0 为试样的初始标距，mm；

L_r 为拉力为参考力或试样断裂时的标距，mm。

(2) 平带全厚度拉伸强度和伸长率的测定　用如图 3-44 所示的刃角小于 18°的冲裁刀冲裁形状和尺寸如图 3-45 所示的试样，试样中不应含有布层横向接头。在试样的最窄处测量宽度。将试样夹在如图 3-46 所示的单格夹持器里，对于很厚的平带可采用如图 3-47 所示的双格夹持器。夹持器的前缘夹在试样最宽段并使其轴线与夹持器中心线相重合。试样两端最好从夹持器后缘露出一段。启动试验机，让动夹持器以 100mm/min±5mm/min 的速度拉伸，直至试样断裂。拉伸强度等于最大拉力除以试样测量宽度。参考力伸长率的计算公式同公式(3-30)。

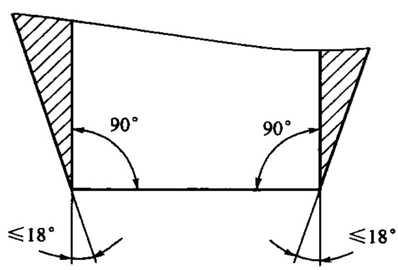


图 3-44　冲裁刀刃角（<18°）

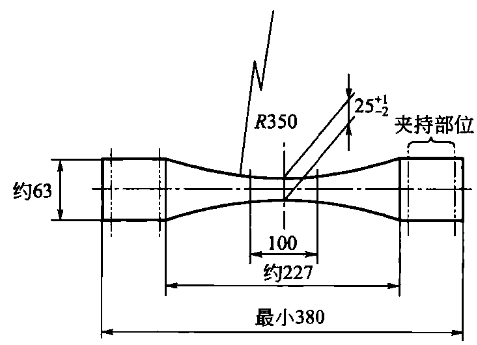


图 3-45　试样形状和尺寸（单位：mm）

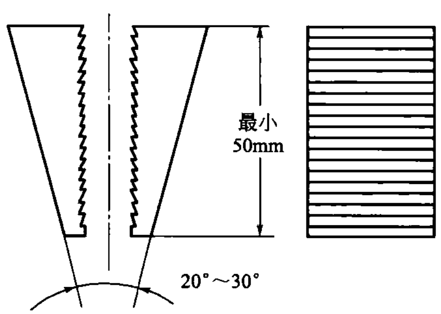


图 3-46　单格夹持器（单位：mm）

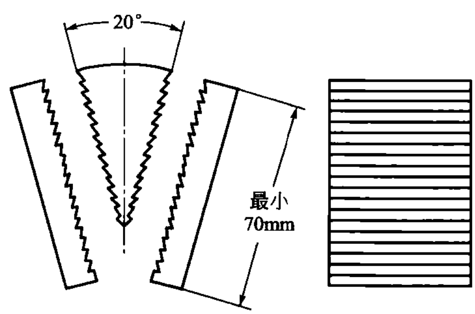


图 3-47　双格夹持器（单位：mm）

(3) 多楔带的拉伸性能测定　取一段长 250mm 的汽车多楔带作为试样，在试样中部划出相距 100mm 的标线，用于测定伸长率。在拉力试验机上以 50mm/min±5mm/min 的速度进行拉伸试验。试验断裂时的最大拉力就是拉伸强度。

(4) 同步带的拉伸强度测定　试样可为宽 19.1mm 的完整环形带，也可为长度大于 250mm、宽度为 19.1mm 的带段。对于宽度小于 19.1mm 的同步带，直接用样带的宽度作为试样宽度。

将环形的样带以有齿面向外撑挂在两个等直径平带轮上。带轮直径为

114mm，可自由转动。以 50mm/min±5mm/min 的带轮分离速度对样带施加拉力，直至样带拉断。同步带的拉伸强度等于最大拉力的 1/2 除以试样宽度。对于带段试样，试验时试样夹在每一夹持器内的长度应大于 50mm，而两夹持器之间的间距应大于 150mm。以 50mm/min±5mm/min 的夹持器分离速度对试样施加拉力，直至试样断裂。同步带的拉伸强度等于最大拉力除以试样宽度。

3.4.2.3 同步带齿体剪切强度的测定

从样带上切取一段长度大于 200mm、宽度为 19.1mm 的带段作为试样。对于宽度小于 19.1mm 的同步带，可直接用样带的宽度作为试样宽度。包布上有接头的试样不得用于试验。

将试样夹持在拉力试验机的夹持器和齿体剪切装置上，如图 3-48 所示。齿剪切头的尺寸必须与同步带的尺寸相匹配。例如，ZA 型和 ZB 型汽车同步带用齿剪切头的结构和尺寸如图 3-49 和表 3-11 所示。该剪切装置以牛顿值相当于试样宽度毫米值 157 倍的夹紧力将试样夹紧。启动拉力试验机，以 50mm/min±5mm/min 的夹持器分离速度对试样施加拉力，直至试样发生齿剪破坏，然后将剪切下一个试验齿，一般来说应试验三个齿，见图 3-50。以试样单位宽度上的剪切力作为齿体剪切强度。取三个试验齿的最小值作为试验结果。

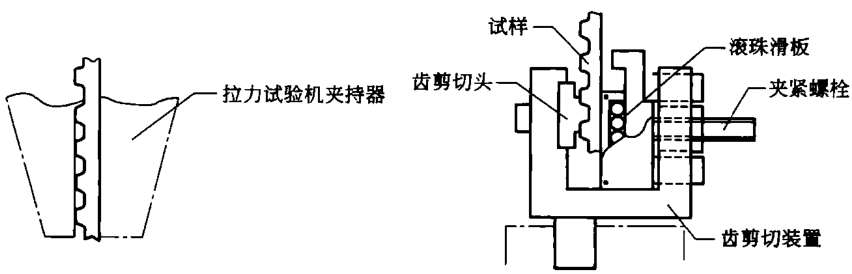


图 3-48 齿体剪切装置及试样夹持

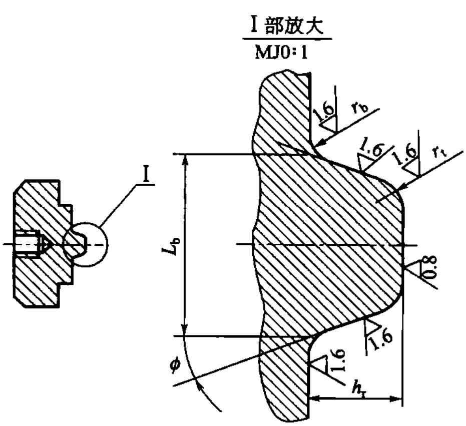


图 3-49 齿剪切头（单位：mm）

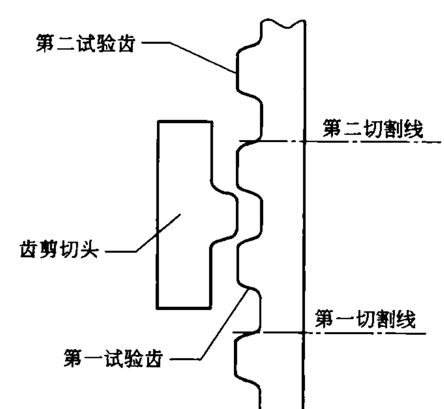


图 3-50 剪切试验中的齿切除

表 3-11 齿剪切头尺寸 单位：mm

带型号	h_r	L_b	r_t	r_b	ϕ
ZA	1.91±0.02	6.27±0.03	0.51±0.02	0.51±0.02	20°±0.5°
ZB	2.29±0.02	5.09±0.03	1.02±0.02	1.02±0.02	20°±0.5°

3.4.2.4 传动带黏合性能测试

(1) V 带层间黏合强度的测定 V 带布与顶胶之间、包布层之间、带芯帘布中间层之间黏合强度试样为宽度 10mm±0.2mm、长度不小于 300mm 的长方体。对于 V 带底胶与带芯之间黏合强度试样，当 V 带基准宽度不大于 19mm 时，按图 3-51 切取，当 V 带基准宽度大于 19mm 时，按图 3-52 切取。

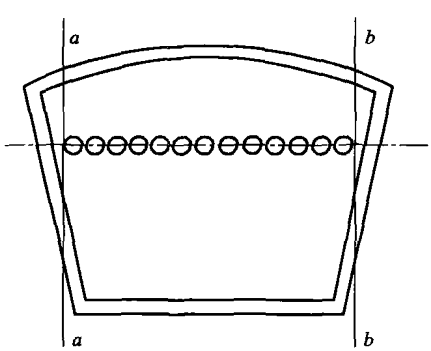


图 3-51 V 带基准宽度不大于 19mm 时的试样切取

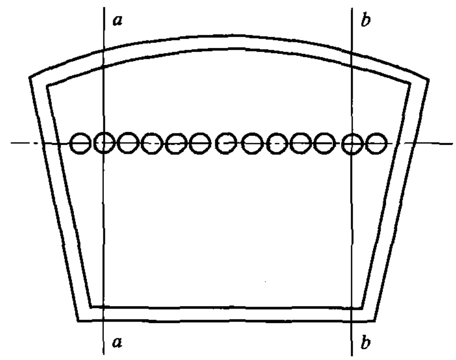


图 3-52 V 带基准宽度大于 19mm 时的试样切取

在一个试样的一端，使需要分离的试样层间分离至少 50mm，以供夹持器夹持，将分离的两夹持段夹入试验机夹持器，启动拉力试验机，以 50mm/min±5mm/min 的夹持器移动速度进行剥离试验，记录 100mm 剥离中的剥离力曲线。据此曲线计算平均黏合力，以平均黏合力除以试样公称宽度作为试样黏合强度试验结果。

(2) V 带线绳黏合强度的测定 从 V 带上切下大约 200mm 的试样，保留一段长 10mm 的完整嵌入线绳的 V 带部分不变，将剩余部分中除一根中心线绳以外的其余材料切除，剥露的中心线绳长度约为 180mm。

把拉力试验机上的夹持器改用试样支撑器，试样剥露的中心线绳穿过支撑器的开口下垂，试样放在支撑器上，下垂的线绳夹入下夹持器，并使线绳位于开口宽度的中央，线绳中心与力线方向一致。启动拉力试验机，以 100mm/min±10mm/min 的移动速率对线绳进行拉拔，直至线绳完全抽出，记录拉拔过程中对试样施加的最大抽出力。单位长度的最大抽出力即为黏合强度。

(3) 平型传动带黏合强度的测定 切取长 300mm、宽 25mm±1.0mm 的矩形纵向试样或横向试样各两个。在第一个试样的一面从一端剥开最外层，剥开长度约 75mm。将剥开端的两部分分别夹在上、下夹持器上，以 100mm/min±

10mm/min 的夹持器移动速度进行剥离，记录 100mm 长度上的剥离力曲线。再对试样的另一面重复上述试验，一直剥到中层为止。第二个试样则从与第一个试样相反的一面开始剥离试样。平均剥离力与试样宽度之比即为黏合强度。

(4) 同步带包布黏合强度的测定 从样带上切取两段长度大于 100mm、宽度为 19.1mm 的带段作为试样，对于宽度小于 19.1mm 的同步带，可直接用样带的宽度作为试样宽度。

将试样一端的包布剥开足够长的夹持部分，分别夹在拉力试验机的两夹持器中，剥离面朝向试验者，第一齿根位于两夹持器之间，见图 3-53。启动试验机，以 50mm/min±5mm/min 的夹持器分离速度对试样施加拉力，使包布从带的表面剥离，同时记录三个连续齿的剥离力。

单位试样宽度上的包布剥离力即为包布黏合强度。参见图 3-54，对于齿体包布黏合强度，以两个试样试验中所得到的六个峰值中的最小值作为剥离力；对于齿根包布强度，以两个试样的第一齿根结束时谷值中的较小值作为剥离力。

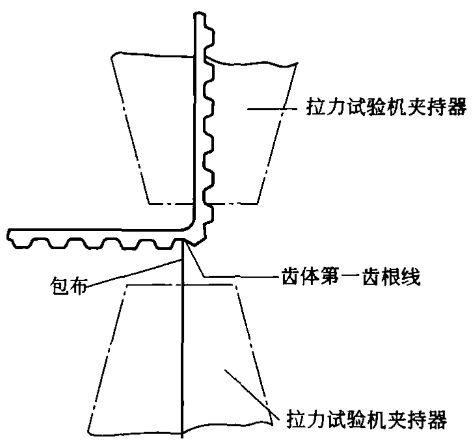


图 3-53 黏合强度试样的安装

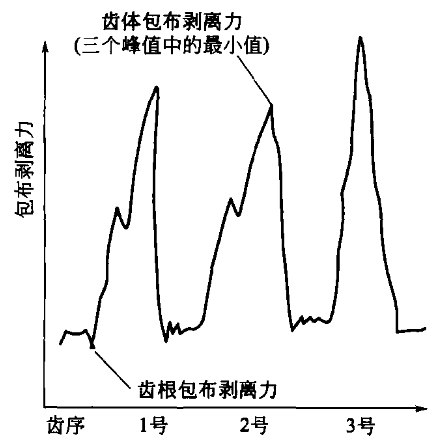


图 3-54 三个连续齿的黏合强度试验曲线

(5) 同步带芯绳黏合强度的测定 从样带上切取两段长度大于 100mm 的带段作为试样，在试样上相距 30mm±3mm 的两处进行局部切断，见图 3-55，以将两根中部芯绳抽出。

将试样夹在拉力试验机的两夹持器中。启动试验机，以 50mm/min±5mm/min 的夹持器分离速度对试样施加力，直至两根芯绳被抽出。以抽出长度 30mm 的抽出力作为芯绳黏合强度。

3.4.2.5 传动带耐臭氧性能试验

在传动带的国家标准中，只有汽车同步带明确规定了臭氧老化试验要求。在此讲述汽车同步带的耐臭氧性能试验程序，其他类别的传动带耐臭氧性能试验也可借鉴。

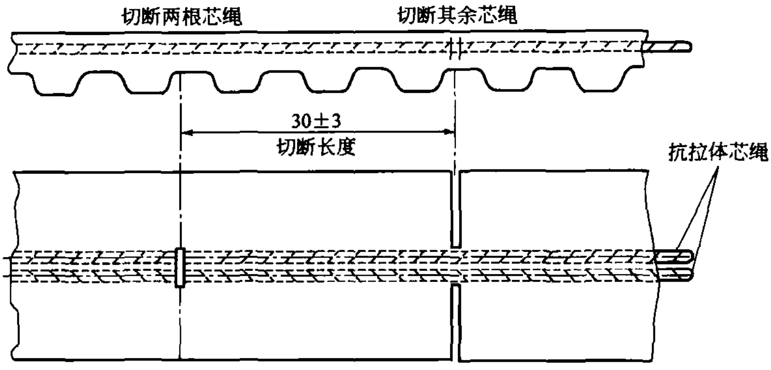


图 3-55 芯绳黏合强度用试样

汽车同步带耐臭氧性能试验程序：将试样按自然弯曲方向包绕在一个直径为 50mm 的圆柱上，然后置于浓度为 $(50\pm5)\times10^{-8}$、温度为 40℃±2℃的臭氧中 70h。取出后用十倍放大镜观察试样背面有无裂纹。

3.4.2.6 传动带的耐高低温性能

(1) 汽车 V 带耐高低温试验 从试验样品上切取长约 250mm 的试样，置于热空气老化箱中，在 100℃±1℃的温度下，连续试验 70h，然后在室温下冷却至少 2h。将冷却后的试样在表 3-12 规定直径的管或棒上按带的正常弯曲方向弯曲，观察试样上是否出现裂纹。

把已进行过高温试验的试样，置于低温试验箱中，在－30℃±1℃的温度下放置 70h。取出后立即在表 3-12 规定直径的管棒上正常弯曲方向弯曲，观察试样上是否出现裂纹。

表 3-12 管棒直径

汽车 V 带型号	AV10	AV13	AV15	AV17	AV22
管棒直径/mm	45	50	50	55	60

(2) 汽车同步带耐高温试验 从样带上切取一段长度大于 100mm 的带段作为试样，置于热空气老化箱中，在 125℃±2℃的温度下老化 70h。对于耐热带，应在 150℃±2℃的温度下老化 70h。用老化前后带背硬度变化量和包布黏合强度表征汽车同步带的耐高温性能。

(3) 汽车同步带耐低温试验 从样带上切取一段长度大于 150mm 的带段作为试样，置于低温试验箱中，在－40℃±2℃的温度下冷冻至少 5h，然后在冷冻箱中将试样包绕在直径为 25mm 的圆柱上，有齿面向内，观察试样上是否出现裂纹或其他缺陷。

(4) 汽车多楔带耐低温试验 在样带上切取三个试样，在 100℃±2℃的温度下对试样进行 70h 的预处理。试样冷却至室温后置于－30℃±1℃的温度下

70h。取出后立即按表 3-13 要求的圆柱体上进行弯曲试验，弯曲弧度至少 90°。观察试样是否出现断裂、带齿缺损、带齿裂纹等缺陷。

表 3-13　弯曲条件

项　目	条　件　A	条　件　B
实验室温度/℃	25±5	25±5
圆柱体直径/mm	40	7
弯曲方向	正向弯曲	反向弯曲

注：根据带的使用状态选择弯曲条件。

3.4.2.7　传动带表面电阻的测定

为提高准确度，可在电极表面涂导电液，并把带的两侧面擦拭干净，使带与电极间有良好的接触。把带保持非张紧状态，安装在两试验电极上，并对带的顶面施加 1N/mm 公称宽度的向下压力。在对两电极施加规定电压 5s±1s 后用绝缘电阻测试仪测量带的电阻。测量带的接触区在带宽方向上的总接触长度（l）及间距（L）。

在带的全长上以大致相等的间距测量至少五次。带电阻以 $6\times10^5\frac{L}{l}$表示。

3.4.2.8　传动带阻燃性能试验

在同一条 V 带上截取长度大于 100mm 的 6 段作为 6 个试样。先在酒精喷灯的预热盘中添入适量燃料，关闭喷灯的控制阀并打开酒精容器的阀门。确认无泄漏后，点燃预热盘内的燃料，拧开喷灯的控制阀达一圈，点燃喷灯，调节酒精容器的高度，直至火焰高度达到 150mm 为止。将试样夹持在燃烧试验箱内的夹持器上，V 带试样切割端面位于铅垂平面上，V 带试样顶面呈铅垂方向。调节夹持器高度，使试样下缘能位于喷灯灯口上方 50mm。将喷灯移至试样灼烧端的正下方，与此同时，启动秒表并关闭燃烧试验箱门，30s 后迅速移开喷灯。分别记录自移开灯焰到试样上不再有任何可见明焰或无焰燃烧时间。用 6 个试样的平均值和最大值表征 V 带阻燃性能。

3.4.2.9　传动带疲劳试验

传动带疲劳寿命是指传动带在疲劳试验中达到终止条件时所积累的正常运转小时数或屈挠次数。试验过程中，主动轮按规定的转速运转，在从动轮上施加或不施加一定的载荷（扭矩），张紧力通过张紧装置和张紧轮作用于被测试传动带上，张紧轮位置锁定。

不同类型传动带的疲劳试验机、带轮尺寸、疲劳试验参数（主动轮转速、从动轮载荷、张紧力等）、试验程序各不相同。已标准化的传动带疲劳试验方法有普通 V 带无扭矩法疲劳试验（两轮试验机）、普通 V 带有扭矩法疲劳试验（三轮试验机）、摩托车变速 V 带疲劳试验（两轮试验机）、农业机械用 V 带疲劳试验（两轮试验机）、汽车同步带疲劳试验（两轮试验机、三轮试验机）、汽车 V 带疲劳试验（两轮试验机、三轮试验机）、汽车多楔带疲劳试验（两轮试验机、三轮

试验机、四轮试验机)。这里不再一一赘述。

3.4.3 传动带成品的分析测试仪器设备

3.4.3.1 V带测长机

V带测长机包括两个相同的带轮、测量力施加机构和中心距测量机构。两个测量带轮安装在试验台的水平轴上，一个带轮中心位置固定，另一个带轮在测量力的作用下可沿两轮中心连线移动，见图3-56。不同型号的V带必须使用尺寸相符的带轮。

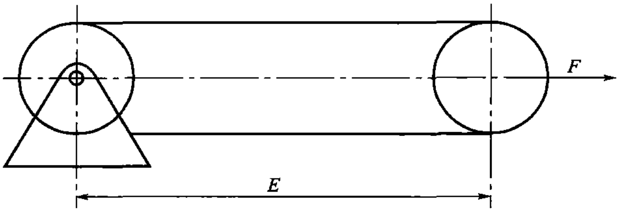


图3-56 测量装置

3.4.3.2 V带阻燃性能试验装置

V带阻燃性能试验装置由酒精喷灯、试样夹持器及其支架、燃烧试验箱、秒表组成。

酒精喷灯如图3-57所示，燃料液面位于酒精喷灯底座上方约750mm处，喷灯的火焰高度为150mm。

燃烧试验箱如图3-58所示。内装酒精喷灯和夹持装置，试验在箱内进行。秒表最小分度为0.2s，总量程为30s。

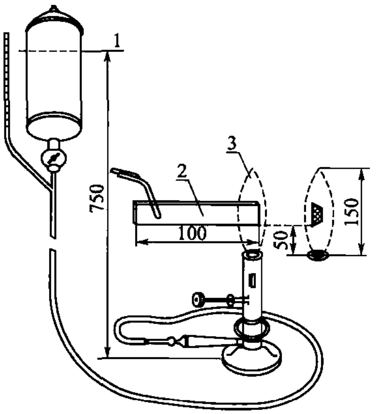


图3-57 V带阻燃性能试验装置(单位：mm)
1—液位(以喷灯底座为基准)；2—试样；3—灯焰轮廓

3.4.3.3 传动带表面电阻测定装置

传动带表面电阻测定装置如图3-59所示。

(1) 绝缘电阻测试仪 公称开路电压500V(直流)，可对试样以不大于3W的功率施加不小于40V的电压，以±5%的精确度测定其电阻，对于电阻大于$10^5\Omega$的情况，可使用公称开路电压为1000V的绝缘电阻测试仪。

(2) 试验电极 两个低电阻金属电极(最好是黄铜)，其与带接触表面的最小宽度为25mm。两个电极固定在绝缘底座上，两电极公称距离为100mm。电极的槽形接触表面尺寸应与配用的带轮轮槽尺寸相同。

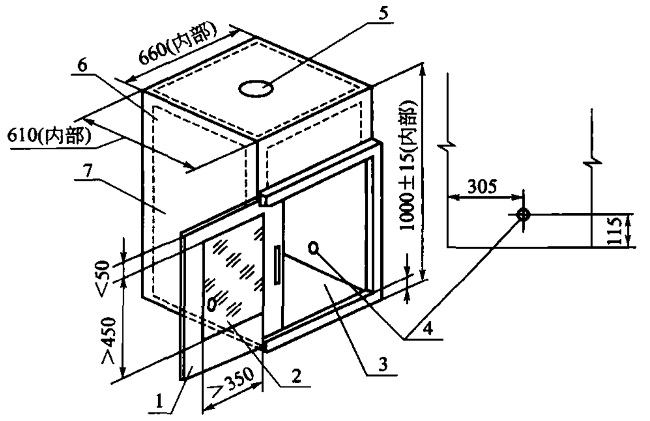


图 3-58 燃烧试验箱（单位：mm）（注：除了另外规定，公差皆为±2%）

1—拉门；2—观察窗，可用 4.5～5mm 厚的透明钢化玻璃；3—操作口；
4—进风口 ϕ40mm（两侧面）；5—抽风孔 ϕ150mm；
6—以 30mm±5mm 角钢做框（如果需要）；
7—箱顶箱侧及箱底采用合适的耐火材料（如 1.5mm±0.1mm 厚金属板）

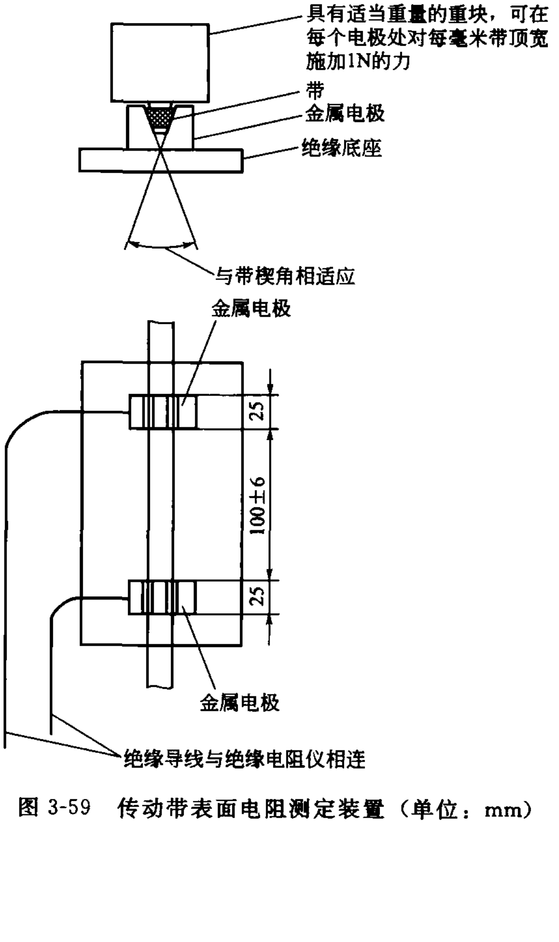


图 3-59 传动带表面电阻测定装置（单位：mm）

(3) 施压装置 能按每毫米公称带宽1牛顿的力对带施加向下的压力，以保证带与电极的紧密接触。

3.4.4 传动带成品的分析测试国家标准

(1) GB/T 1171—2006，一般传动用普通V带。

(2) GB/T 13487—2002，一般传动用同步带。

(3) GB/T 524—2007，平型传动带。

(4) GB 12734—2003，汽车同步带。

(5) GB 12732—2008，汽车V带。

(6) GB 13552—2008，汽车多楔带。

(7) GB 12731—2003，阻燃V带。

(8) GB/T 18860—2002，摩托车变速V带。

(9) HG/T 2442—2001，洗衣机V带。

(10) GB/T 11544—1997，普通V带和窄带尺寸。

(11) GB/T 11616—1989，同步带尺寸。

(12) GB/T 13352—2008，带传动 汽车工业用V带及带轮尺寸。

(13) GB/T 13490—2006，V带 带的均匀性测量中心距变化量的试验方法。

(14) GB/T 17516.1—1996，V带和多楔带 传动测定节面位置的动态试验方法 第1部分：V带。

(15) GB/T 17516.2—1998，V带和多楔带 传动测定节面位置的动态试验方法 第2部分：多楔带。

(16) GB/T 3686—1998，V带拉伸强度和伸长率试验方法。

(17) GB/T 10716—2000，汽车同步带物理性能试验方法。

(18) HG/T 3864—2008，V带的层间黏合强度的试验方法。

(19) GB/T 3688—1988，V带线绳黏合强度的试验方法。

(20) GB/T 12735—1991，农业机械用V带疲劳试验方法。

(21) GB/T 14562—1999，V带疲劳试验方法 有扭矩法。

(22) GB/T 15328—2009，普通V带疲劳试验方法 无扭矩法。

(23) GB/T 18183—2000，汽车同步带疲劳试验方法。

(24) GB/T 11545—2008，带传动 汽车工业用V带疲劳试验。

(25) GB/T 10715—2002，抗静电环形V带导电性规范值和试验方法。

3.5 橡胶隔震支座

3.5.1 概述

橡胶隔震支座的主要作用是将上部结构的恒载或活载（包括竖向力和水平力）可靠地传递给下部结构或基础，并同时能适应上部结构的变形或变位（位移

和转角)。除传递荷载的基本功能外，在地震多发地区，橡胶支座也被大量用作结构的隔震装置，对上部结构提供柔性支撑，通过调整被隔离结构的固有周期，使其避开地震能量集中的范围，可明显地降低上部结构的震动反应。

依据 ISO 22762 和 GB/T 20688 等标准，橡胶隔震支座成品主要力学性能项目包括：压缩性能、剪切性能、剪切性能相关性、压缩性能相关性、极限剪切性能等，各项目性能指标主要由客户提供，都是判定橡胶隔震支座产品是否合格的重点检测指标。其具体试验项目见表 3-14，试验可采用国家标准 GB/T 20688.1—2007 规定的标准试件。

表 3-14 橡胶隔震支座成品主要试验项目

性能	试验项目	GB/T 20688.1—2007 中对应的条款
压缩性能	竖向压缩刚度 压缩位移	6.3.1
剪切性能	水平等效刚度 等效阻尼比 屈服后刚度 屈服力	6.3.2
剪切性能相关性	剪应变相关性 压应力相关性 加载频率相关性 反复加载次数相关性 温度相关性	6.4.1 6.4.2 6.4.3 6.4.4 6.4.5
压缩性能相关性	剪应变相关性 压应力相关性	6.4.6 6.4.7
极限剪切性能	破坏剪应变、破坏剪力 屈曲剪应变、屈曲剪力 滚翻剪应变、滚翻剪力	6.5
拉伸性能	破坏拉力 屈服拉力 拉伸破坏和屈服时对应的剪应变	6.6
耐久性能	老化性能 徐变性能 疲劳性能	6.7.1 6.7.2 6.7.3
低速率变形的反力性能	低速率变形时的剪切模量	6.8

目前检测难度最大的有两个：一是支座的压缩性能试验，目前国内大于 10000kN 的试验设备很少，因此对承载力大于 10000kN 的支座检测有一定困难；二是支座的水平力抗剪性能试验，要求采用电液伺服控制系统试验机，水平位移

行程大，试验设备资金投入大。下面分别对各项试验进行介绍。

3.5.2 橡胶隔震支座成品的分析测试

3.5.2.1 压缩性能试验

(1) 压力　加载压力应与 GB 20688.2—2006 和 GB 20688.3—2006 规定的设计压应力 σ_0 相对应。压力与压应力的关系见式(3-31)。

$$p=A\sigma \tag{3-31}$$

式中，p 为压力，kN；A 为面积，mm^2；σ 为压应力，MPa。压应力允许偏差应为±5%。

(2) 加载　加载方法有以下两种，试验时可选择其中一种方法进行。

方法 1 加载方法：见图 3-60，按 $0\rightarrow p_{max}\rightarrow 0$ 往复循环加载 3 次，p_{max} 为最大设计压力。$p_2=1.3p_0$，$p_1=0.7p_0$，p_0 为设计压力。

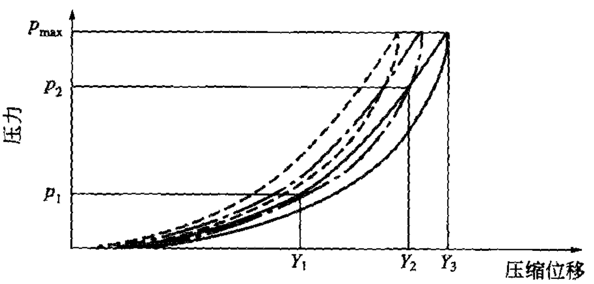


图 3-60　方法 1 加载方法

---- 第1次加载；—·—· 第2次加载；—— 第3次加载

方法 2 加载方法：见图 3-61，按 $0\rightarrow p_0\rightarrow p_2\rightarrow p_0\rightarrow p_1$（第一次加载），$p_1\rightarrow p_0\rightarrow p_2\rightarrow p_0\rightarrow p_1$（第 2 次加载），$p_1\rightarrow p_0\rightarrow p_2\rightarrow p_0\rightarrow p_1$（第三次加载）。其中 $p_2=1.3p_0$，$p_1=0.7p_0$，p_0 为设计压力。

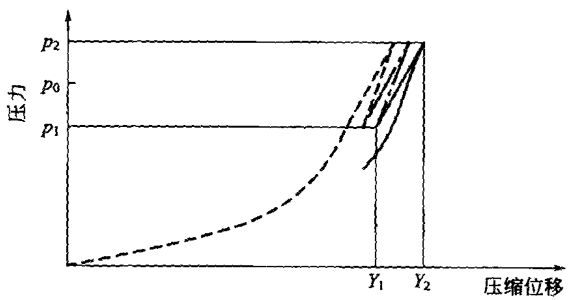


图 3-61　方法 2 加载方法

---- 第1次加载；—·—· 第2次加载；—— 第3次加载

(3) 竖向压缩刚度计算　竖向压缩刚度 K_v 按式(3-32) 计算：

$$K_v=\frac{p_2-p_1}{Y_2-Y_1} \tag{3-32}$$

式中，p_2 为第 3 次循环时的较小压力，kN；p_1 为第 3 次循环时的较大压力，kN；Y_2 为第 3 次循环时的较小位移，mm；Y_1 为第 3 次循环时的较大位移，mm。

3.5.2.2 剪切性能试验

应在恒定压力下施加剪切位移测定支座的剪切性能。试验过程中，恒定压力允许偏差为±10%，剪切位移允许偏差为±5%。

(1) 加载 试验可采用 3 次或 11 次加载循环，剪切性能应取第 3 次循环的测试值，或取第 2～11 次循环测试的平均值。

(2) 剪切性能计算 水平等效刚度 K_b、等效阻尼比 h_{eq}、屈服刚度 K_d 和屈服力 Q_d 应分别按式(3-33)～式(3-36) 计算，参见图 3-62 和图 3-63。

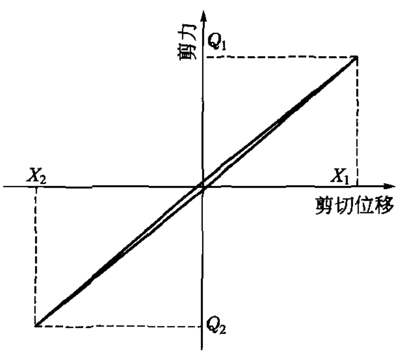


图 3-62 普通橡胶支座剪切性能测定

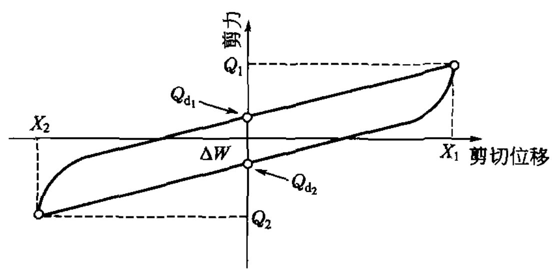


图 3-63 铅芯和高阻尼橡胶支座剪切性能测定

$$K_b = \frac{Q_1 - Q_2}{X_1 - X_2} \tag{3-33}$$

$$h_{eq} = \frac{2\Delta W}{\pi K (X_1 - X_2)^2} \tag{3-34}$$

$$K_d = \frac{1}{2}\left(\frac{Q_1 - Q_{d_1}}{X_1} + \frac{Q_2 - Q_{d_2}}{X_2}\right) \tag{3-35}$$

$$Q_d = \frac{1}{2}(Q_{d_1} - Q_{d_2}) \tag{3-36}$$

式中，Q_1 为最大剪力，kN；Q_2 为最小剪力，kN；X_1 为最大位移，$X_1 = T_r\gamma$，mm；X_2 为最小位移，$X_2 = T_r(-\gamma)$，mm；Q_{d_1}、Q_{d_2} 为滞回曲线正向和负向与剪力轴的交叉点；ΔW 为滞回曲线的包络面积，mm^2。

3.5.2.3 相关性试验

(1) 剪切性能的剪应变相关性 测定剪应变对剪切性能的相关影响时，剪应变允许偏差为±5%。试验加载宜按剪应变递增的顺序进行。基准剪应变宜为设计剪应变 γ_0。

(2) 剪切性能的压应力相关性 测定压应力对剪切性能的相关影响时，压应力的允许偏差为±5%。试验过程中，压力波动的允许范围为±10%。试验加载

宜按压力递增的顺序进行。基准压应力宜为设计压应力 σ。

(3) 剪切性能的加载频率相关性 测定加载频率对剪切性能的相关影响时，加载频率宜采用 0.001Hz、0.005Hz、0.01Hz、0.1Hz、0.5Hz、1.0Hz、2.0Hz 的频率值。加载频率应按递增的顺序改变。基准加载频率宜为 0.5Hz。

(4) 剪切性能的反复加载次数相关性 测定反复加载次数对剪切性能的相关影响时，反复加载次数为 50 次。应测定第 1、3、5、10、30 和 50 次循环的剪切性能。基准值宜取第 3 次循环的测试值，或取第 2～11 次循环测试的平均值。

(5) 剪切性能的温度相关性 测定温度对剪切性能的相关影响时，宜采用的试验温度为－20℃、－10℃、0℃、23℃、40℃。试验前，可将试件放在温度控制箱中，待达到指定温度后，在 30min 内转移至试验装置中并完成试验。除铅芯橡胶支座外，温度相关性试验也可用 2 片、4 片剪切型橡胶材料试件替代。

基准温度应为 23℃±2℃。在特别寒冷的地区，环境温度低于－20℃时，可采用支座的使用环境温度。温度变化按递增或递减的顺序进行。

(6) 压缩性能的剪应变相关性 测定剪应变对压缩性能的相关影响时，宜采用的剪应变为 0、$0.5\gamma_0$、γ_0、$1.5\gamma_0$，选取 3 个剪应变水准进行试验。剪应变的允许偏差为±5%，基准剪应变为 0。

(7) 压缩性能的压应力相关性 测定压应力对压缩性能的相关影响时，宜选的竖向加载压应力为 $\sigma_0\pm0.3\sigma_0$、$\sigma_0\pm0.5\sigma_0$、$\sigma_0\pm1.0\sigma_0$，剪切位移为 0，σ_0 为设计压力。加载压应力的允许偏差为±5%，基准加载条件为 $\sigma_0\pm0.3\sigma_0$。

3.5.2.4 极限剪切性能试验

极限剪切性能试验是测定支座在最大设计压力下的极限剪切位移能力。对于凹槽、暗销连接的支座和可能承受拉力的支座，还应测定支座在最小设计压力下的极限剪切位移能力。极限剪切位移状态指支座出现破坏、屈曲或滚翻。

连接板与封板用螺栓连接或连接板与内部橡胶直接黏结的支座，其极限剪切性能曲线见图 3-64。当剪切位移达到指定极限剪切位移时，若没有明显的破坏迹象，而且剪力和位移的关系曲线单调增加，则可停止试验，并根据最大剪力和剪切位移确定支座的极限剪切性能。

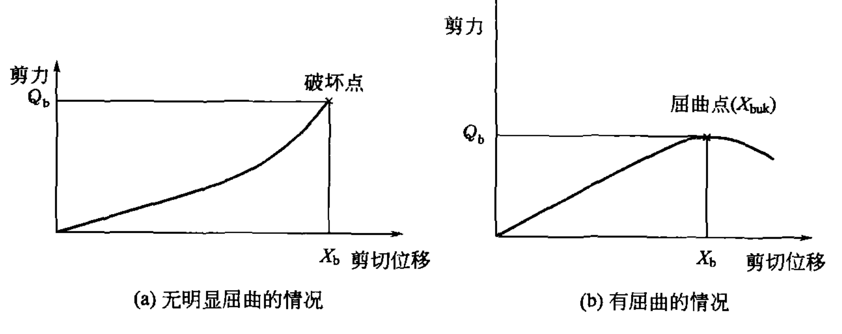


图 3-64 极限剪切性能曲线

3.5.2.5 拉伸性能试验

拉伸性能试验应在恒定的剪切位移下，施加拉力直到试件发生屈服或破坏（见图 3-65），确定其屈服或破坏时的拉力和剪切位移。应在试件周围对称布置不少于 2 个位移传感器，取所测的平均数据作为测量值。试验剪应变可为 0，或选取规定的 1 个应变水准值。剪应变允许偏差为±5%。试验时施加拉力应在低速下进行。拉力与变形关系曲线如图 3-65 所示。

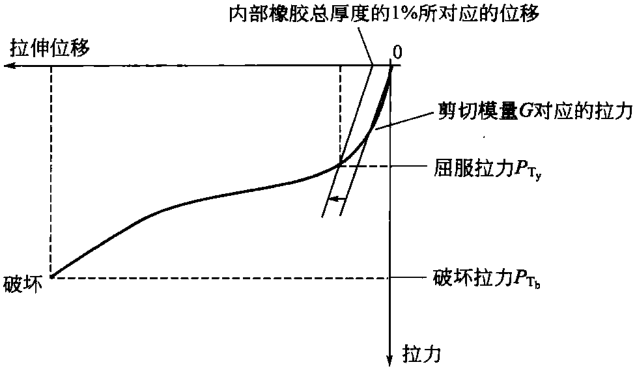


图 3-65 拉伸性能试验的力与位移关系曲线

屈服拉力可由以下方法求出：

① 通过原点和曲线上与剪切模量 G 对应的拉力作一条直线（G 为设计压应力、设计剪应变作用下的剪切模量）；

② 将上述直线水平偏移 1%的内部橡胶总厚度；

③ 偏移线和试验曲线相交点对应的力即为屈服拉力。

3.5.2.6 耐久性性能试验

(1) 老化性能 试件可为足尺隔震橡胶支座、缩尺模型隔震橡胶支座或剪切型橡胶试件。试件应为同型（批）号产品，数目应不少于 3 对，每对包含试件 A 和试件 B。

老化性能试验步骤如下：①测定试件 A 的剪切性能和极限剪切性能；②对试件 B 按规定的温度和时间完成老化试验；③试件 B 冷却不少于 24h 后，使其达到环境温度；④测定试件 B 的剪切性能和极限剪切性能；⑤确定试件 A 和试件 B 老化前后的性能变化率。

老化试验温度允许偏差为±2℃。

老化条件应相当于在 23℃±2℃环境温度下使用 60 年，老化试验温度可为 80℃或以下。剪切性能和极限剪切性能变化率可由式(3-37) 计算：

$$A_c(\%)=\frac{B_1-B_0}{B_0}\times 100 \tag{3-37}$$

式中，A_c 为老化前后性能变化率，%；B_0 为老化前的性能；B_1 为老化后的

性能。

(2) 徐变性能 试件可为足尺隔震橡胶支座、缩尺模型隔震橡胶支座。

试件应在无水平位移的情况下按指定的时间和温度施加恒定压力，测量其压缩位移，推算出支座使用多年后的徐变量。

徐变性能试验装置见图 3-66。施加的压力允许偏差为±5%。试验过程中，压力波动允许偏差为±2%。位移测量仪器的精度为 0.01mm。

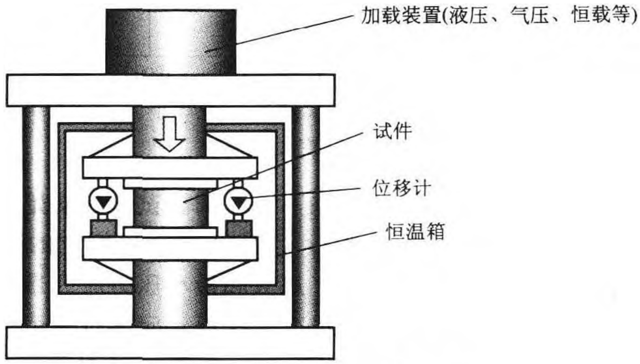


图 3-66 徐变性能试验装置

试验温度应为 23℃±2℃。测量时间应不少于 1000h，按 1～10h、10～100h 和 100～1000h 分为 3 个时间段，每时间段内的测量值应不少于 10 个。

施加的压应力应为设计压应力 σ_0，加载时间应小于 1min。将压力达到指定值 1min 后的压缩位移取为零点。压缩位移的测点应对称布置，且不少于 2 个。压缩位移值应为各测点测量值的平均值。

当试验温度不是 23℃±2℃时，竖向压缩位移值应按式(3-38) 换算为相当于 23℃时的值：

$$\Delta H_{23}+\Delta H_T+nt_r(T-23)\alpha \tag{3-38}$$

式中，ΔH_{23}为 23℃时竖向压缩位移的变化值；ΔH_T为温度 T 时竖向压缩位移的变化值；T 为试件的表面温度，℃；α 为线性热膨胀系数（T～23℃)。

每时间段的徐变应变按式(3-39) 计算：

$$\varepsilon_{cr}(\%)=\frac{\Delta H_{23}}{nt_r}\times 100 \tag{3-39}$$

式中，ε_{cr}为 23℃时的徐变应变，%。徐变应变与时间的关系见图 3-67。

从 100～1000h 的测试数据，可采用最小二乘法绘制时间与徐变应变的对数图，确定式中的系数 a 和 b。

$$\lg\varepsilon_{cr}=\lg a+b\lg t \tag{3-40}$$

式中，t 为时间。

t 时刻的徐变量可由式(3-41) 计算：

$$\varepsilon_{cr}=aXt^b \tag{3-41}$$

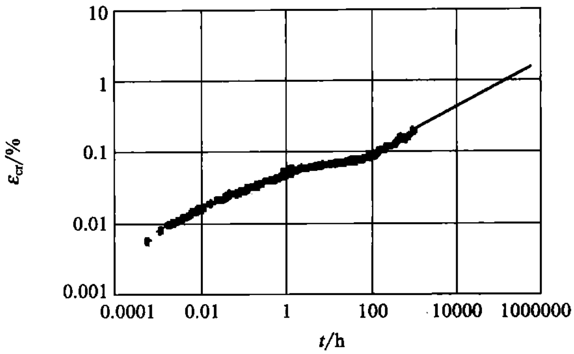


图 3-67 徐变性能曲线

(3) 疲劳性能 疲劳性能试验步骤如下：①测出试件的初始外形（外轮廓尺寸）和性能（竖向压缩刚度和剪切性能）；②使试件产生指定的剪切位移（可为0）；③按指定的次数反复施加竖向压力，最大和最小压力应为最大和最小设计压力；④测出外形（外轮廓尺寸）和性能的变化率以评定其抗疲劳性能。

剪切位移和竖向压力的允许偏差为±5%，加载波形可为正弦波或三角波，加载频率范围为 2～5Hz，反复加载次数为 200 万次。

3.5.2.7 低速率变形的反力性能

桥梁在温度变化或材料收缩等情况下，支座产生低速率变形（如 0.003% s^{-1}），其反力性能可用下述方法测定。

(1) 连续加载法 本方法适用于各种橡胶支座。试件在指定恒定压力下，按 5.0% s^{-1}或更低速率产生剪应变，使其达到指定的 3 个或多个剪应变水准，反复循环 3 次，按第 3 次循环确定剪切模量。连续加载法适用于加载速率小于 0.003% s^{-1}的情况。

(2) 间歇加载法 本方法仅适用于高阻尼橡胶支座。试件在指定恒定压力下，按一般加载速率分 4 次均匀加载至指定剪应变值，每次加载的应变增量为 1/4 指定剪应变值，并持荷 1.5h。该过程总持荷为 6h。竖向压力应为设计压力。试验过程中，压力允许波动范围为±10%。

连续加载法的指定剪应变可为 50%。间歇加载法的指定剪应变可为 50%，则每次增量为 12.5%。

连续加载法的加载速率可选用 0.02mm/s、0.05mm/s、0.1mm/s、0.5mm/s、1mm/s、5mm/s、10mm/s、50mm/s；间歇加载法的加载速率可采用 1mm/s。

连续加载法剪切模量按式(3-42) 计算：

$$G_s = K_h T_r / A \tag{3-42}$$

间歇加载法剪切模量按式(3-43) 计算：

$$G_s = Q T_r / A X \tag{3-43}$$

式中，G_s为低速率变形的剪切模量；K_h 为由第 3 次循环确定的水平等效刚度；Q 为各剪应变水准对应的剪力；X 为各剪应变水准对应的水平位移。

3.5.3 橡胶隔震支座的分析测试仪器设备

3.5.3.1 橡胶隔震支座成品试验设备基本要求

为满足国内各种型号的橡胶支座的试验需求，相关标准规定了橡胶支座试验系统应具备的功能和要求，试验机系统应具备下列功能和要求。

（1）试验机系统应满足国内各种型号橡胶支座产品加载试验的载荷，并且试验机构架系统具有足够的刚度，试验机加载的上下工作平台应大于各种型号橡胶支座产品平面，在最大荷载下，上下工作平台不发生变形，或其变形不影响试验结果。

（2）试验机系统采用计算机控制，在进行静态性能试验时，能够在按载荷或位移控制时进行加载、保载、卸载试验，加载速率、保载次数、保载时间、卸载速率可根据试验需要任意设定。软件可绘制力-位移等多种试验曲线；具有曲线局部放大或缩小、曲线单显或多条曲线叠加对比等功能；实时采集、运算处理并实时显示试验数据，绘制试验全部运行过程中的试验曲线等功能。

（3）试验机进行剪切试验时，试验机的剪切试验机构具有水平加载油缸、载荷传感器、位移传感和剪切滑动装置，加载中心应与试验产品中心重合，具有消除水平剪切滑动摩擦力的功能。

（4）试验机的载荷精度应满足相关标准的要求，试验机精度达到≤±1.0% FS，垂向载荷满足试验机载荷范围的 10%～100%。水平载荷满足试验机水平载荷范围的 10%～100%。

（5）试验机的位移精度应满足相关标准的要求，试验机精度达到≤±1.0% FS，位移分辨率为 0.01mm，垂向位移满足试验机范围的 0～100%。水平位移满足试验机水平载荷范围的 0～100%，设备必须按照相关标准定期校准或检定。

3.5.3.2 橡胶隔震支座产品试验设备的国内外研究现状

目前对橡胶隔震支座产品试验存在以下困难：①橡胶隔震支座产品试验载荷越来越大，特别是能够满足 1000t 以上的大载荷试验设备非常少；②橡胶隔震支座产品的水平抗剪性能试验，要求设备在垂向加载的同时还能够进行水平加载。由于橡胶隔震支座产品水平大位移的特点，水平加载位移行程要求达到±500mm以上，因此设备投资较大。通过调研发现，橡胶隔震支座产品试验设备主要有钢架结构和预应力混凝土结构两种，前者体积较大，需要大量钢材；后者结构轻巧，不需要大量钢材。

3.5.4 橡胶隔震支座成品的分析测试国家标准

（1）GB/T 20688.1—2007. 橡胶支座　第 1 部分：隔震橡胶支座试验方法。

（2）GB 20688.2—2006. 橡胶支座　第 2 部分：桥梁隔震橡胶支座。

(3) GB 20688.3—2006. 橡胶支座 第3部分：建筑隔震橡胶支座。

(4) JG 118—2000. 建筑隔震橡胶支座。

3.6 轨道交通和高速铁路橡胶制品

3.6.1 概述

随着我国现代铁路和高速铁路的发展，人们对列车舒适度、快捷性和安全性提出了更高的要求。橡胶由于具有重量轻、弹性特性稳定、减振降噪等优点，广泛应用于减振降噪制品、密封制品、车钩缓冲器、软管等。本章重点对机车车辆用橡胶减振制品的试验方法进行介绍。

轨道交通和高速铁路用橡胶减振制品的运用分为以下几方面。

① 机车车辆用橡胶制品 一系橡胶制品、二系橡胶制品、车钩缓冲器、弹性车轮等。

② 轨道线路用橡胶制品 枕上橡胶垫板、枕下橡胶垫板、轨道减振器，对于无渣轨道还有板下弹性垫、弹性支撑块下弹性垫层、橡胶靴套等。

③ 铁路高架桥用橡胶制品 各种盆式桥梁支座、板式桥梁支座、球形钢支座等。

目前，国内还没有轨道交通和高速铁路橡胶减振制品方面的国家标准，参考EN 13913—2003、TB/T 2843—2007和TB/T 2626—1995等标准，橡胶制品主要试验项目包括：横向、纵向或垂向的静态性能、动态性能、疲劳性能、黏结性能、蠕变性能，以及上述不同方向的组合试验和不同环境温度下的试验等，各项目性能指标主要由客户提供。

3.6.2 轨道交通和高速铁路橡胶（减振）制品的分析测试

3.6.2.1 静态性能试验

(1) 试验的一般要求 加载的方向和方法、试验载荷或变形范围、试样的数量和试验温度由委托方确定，加载的方向宜选择一个方向。以纵轴表示加载载荷P、横轴表示变形S的直角坐标系连续记录P-S关系。

用于扭转或偏摆试验时，载荷、变形标注部分用扭矩、扭转角或偏摆角代替。加减载荷一个周期约1～2min，可以控制载荷，也可以控制变形。大载荷小变形情况下宜用载荷控制，小载荷大变形情况下宜用变形控制。正式加载前停顿时间不少于3min。特殊情况下，根据试件恢复情况确定。用同一个试件做多种温度条件下的试验时，应从室温到高温，再从室温到低温的顺序进行。

(2) 试验方式 在下列方式中选择一种。

① 加载方式 对试件加载从零开始加到试验载荷上限，然后快速卸载到零；连续重复上述试验过程两次；第三次正式试验时记录载荷-变形曲线和数据（见图3-68）。

② 加载、卸载方式 对试件加载从零加载到试验载荷上限，然后以加载速率卸载到零；连续重复上述试验过程两次；第三次正式试验时记录载荷-变形曲线和数据（见图3-69）。

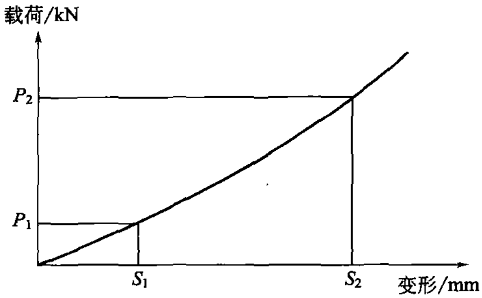


图3-68 加载方式的载荷-变形曲线

③ 正反两个方向加载、卸载方式 对试件加载从零开始加到试验载荷上限，以加载速率卸载到零，反方向加载到下限，以相同速率卸载到零；连续重复上述试验过程两次；第三次正式试验时记录载荷-变形曲线和数据（见图3-70）。

变形测量应消除试验系统误差，采用打表或变形传感器方式直接测量，在对角安装两个表或两个变形传感器，试验结果取算术平均值。

试验方式根据产品的承载状况进行选择，如对于单方向承载的橡胶堆垂向试验选择①加载方式，对于正反方向承载的橡胶堆横纵向试验、橡胶球铰偏扭转试验选择③正、反两个方向加载、卸载方式。

(3) 静刚度K的计算 试件静刚度 K（在静态下单位变形变化量对应的载荷变化量）的计算方法如下，计算范围由委托方确定，在委托方没规定时，$P_1=3\%P_2$。

① 加载方式（见图3-68）的静刚度 K 按公式(3-44) 计算：

$$K=\frac{P_2-P_1}{S_2-S_1} \tag{3-44}$$

式中，P_1为刚度计算载荷下限，kN；P_2为刚度计算载荷上限，kN；S_1为刚度计算变形下限，mm；S_2为刚度计算变形上限，mm。

② 加载、卸载方式指定载荷时［见图3-69(a)］静刚度 K 按公式(3-45) 计算：

$$K=\frac{P_2-P_1}{\overline{S}_2-\overline{S}_1} \tag{3-45}$$

式中，P_1为刚度计算载荷下限，kN；P_2为刚度计算载荷上限，kN；$\overline{S}_1$为刚度计算变形下限平均值，mm；$\overline{S}_2$为刚度计算变形上限平均值，mm。

③ 加载、卸载方式指定变形时［见图3-69(b)］静刚度 K 按公式(3-46) 计算：

$$K=\frac{\overline{P}_2-\overline{P}_1}{S_2-S_1} \tag{3-46}$$

式中，$\overline{P}_1$ 为刚度计算载荷下限平均值，kN；$\overline{P}_2$为刚度计算载荷上限平均值，kN；S_1为刚度计算变形下限，mm；S_2 为刚度计算变形上限，mm。

④ 正反两方向加载、卸载方式［见图3-70(a) 和图3-70(b)］计算静刚度 K 的计算方法同②加载卸载方式。

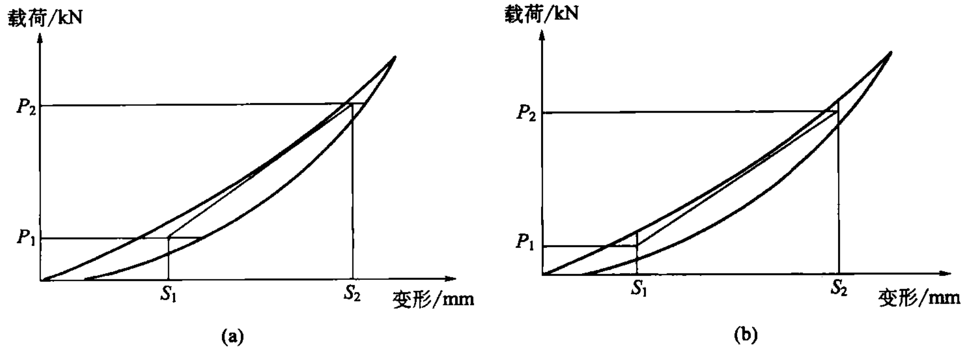


图 3-69 加载、卸载方式的载荷-变形曲线

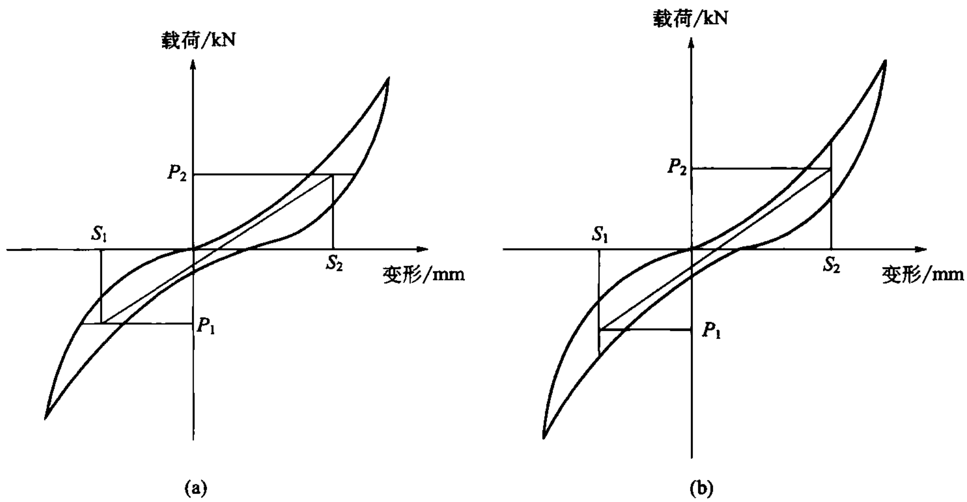


图 3-70 正反方向加载、卸载方式的载荷-变形曲线

3.6.2.2 动态性能试验

(1) 试验的一般要求 动态载荷（或变形）的加载方向和方法、试验频率、平均载荷或平均变形、载荷振幅或变形振幅以及试验温度等，由委托方根据减振橡胶件的实际使用工况确定。试件开始试验的温度应是试验确定的温度。用同一个试件做多种条件下的试验时，一般按下述顺序进行。

① 温度 从室温到高温，再从室温到低温的顺序进行。

② 平均载荷、平均变形、载荷振幅和变形振幅 为避免试验的滞回现象，应按从小到大的顺序进行。如果不能按这个顺序时，可以按从大到小变化，但宜每次间隔 10min。

③ 频率 按从小到大的顺序进行。

注意：为避免试件温度上升，在各种条件下测量时，宜在 1min 内完成。

(2) 数据记录和处理

① 记录载荷波形和变形波形　对试件加上正弦波形的载荷或正弦波形的变形，记录载荷和变形的时域波形。从这个波形可以求得载荷振幅 P_0、变形振幅 X_0、周期 T 和相位差 $\Delta t(\beta)$（载荷达到最大值与位移达到最大值之间的时间差）。用公式计算动刚度 $|K^*|$、相位角 β、储能模量 K_1、损耗模量 K_2、衰减系数 C 和损耗系数 ι（见图 3-71）。

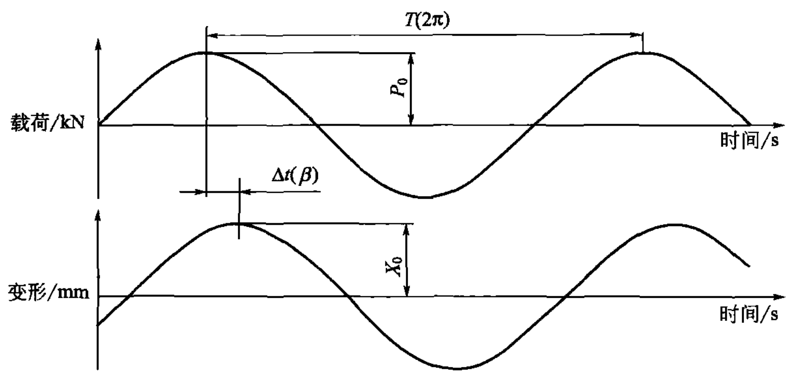


图 3-71　变形、载荷与时间关系

注意：用于扭转或偏摆试验时，载荷、位移标注部分用扭矩、扭转角或偏摆角代替。

动刚度 $|K^*|$ 用公式(3-47) 计算：

$$|K^*| = P_0/X_0 \tag{3-47}$$

式中，P_0 为载荷振幅，kN；X_0 为变形振幅，mm。

相位角 β (°) 用公式(3-48) 计算：

$$\beta = 360\Delta t/T \tag{3-48}$$

式中，Δt 为相位差，s；T 为周期，s。

储能模量 K_1 用公式(3-49) 计算：

$$K_1 = |K^*|/\cos\beta \tag{3-49}$$

损耗模量 K_2 用公式(3-50) 计算：

$$K_2 = |K^*|/\sin\beta \tag{3-50}$$

衰减系数 C 用公式(3-51) 计算：

$$C = K_2/\omega \tag{3-51}$$

式中，ω 为角频率，$\omega = 2\pi/T$，rad/s。

损耗系数 ι 用公式(3-52) 计算：

$$\iota = K_2/K_1 = \tan\beta = \sin\beta/(1-\sin^2\beta)^{1/2} \tag{3-52}$$

② 记录载荷-变形曲线　对试件加上正弦波形的载荷或正弦波形的变形，记录载荷-变形曲线。平行于载荷轴和变形轴作载荷-变形曲线 $PHJ'P'H'J$ 的外接

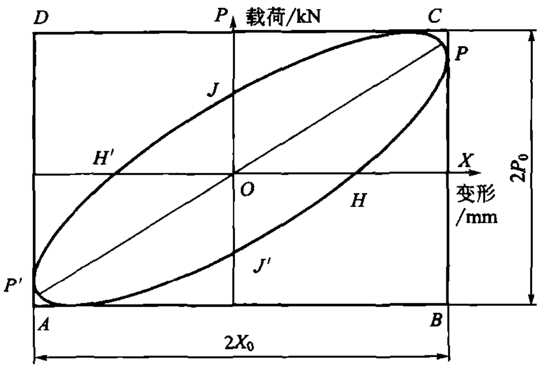


图 3-72 载荷-变形曲线

长方形 $ABCD$（见图 3-72）。计算出这个长方形的面积 $2W$，载荷-变形曲线包围的面积 ΔW。测量 HH′和 JJ′的长度、AB 和 BC 的长度。动刚度 $|K^*|$ 按公式(3-53) 计算，储能模量 K_1、损耗模量 K_2、衰减系数 C 和损耗系数 ι 分别按公式(3-49)～式(3-52) 计算

动刚度 $|K^*|$ 用公式(3-53) 计算：

$$|K^*|=P_0/X_0=BC/AB \tag{3-53}$$

式中，P_0 为载荷振幅，kN；X_0 为变形振幅，mm。

相位角正弦 $\sin\beta$ 用公式(3-54) 计算：

$$\sin\beta=\frac{2}{\pi}\times\frac{\Delta W}{W}=HH'/AB=JJ'/BC \tag{3-54}$$

3.6.2.3 粘接强度试验

(1) 试验原理 试件为产品实物，在试件的两外侧连接件上施加垂直拉力或平行剪切力，测定试件的变形或试件破坏的最大力，试件单位面积上的最大力为橡胶与连接板的黏合强度。

(2) 试验方法

① 破坏试验 以一定的试件夹持器移动速度对一定厚度的橡胶件试件加载，直至试件破坏。

② 非破坏试验 给试件施加试验载荷，并保持 3min。试验载荷、载荷施加的方向和方法，由委托方根据橡胶件的实际运用条件确定。通常，橡胶与连接板间的粘接性能试验的拉伸试验载荷见表 3-15，剪切试验的试验载荷为拉伸试验载荷的 1/3。对难以进行拉伸或剪切试验的，可用压缩试验，压缩试验的试验载荷为拉伸试验载荷的 3 倍。

表 3-15 拉伸试验载荷

粘接面积/mm^2	试验载荷/N
≤3000	2S
3000～15000	1.6S
15000～30000	1.2S
>30000	1S

注：1. S 为橡胶与连接板的黏合面积。

2. 橡胶与连接板黏合面有 2 个以上，用最小的黏合面积。

(3) 试验结果

① 橡胶与连接板的粘接强度 橡胶与连接板的拉伸粘接强度和剪切粘接强度分别按式(3-55) 和式(3-56) 计算：

$$\sigma=P/S \tag{3-55}$$

$$\tau=P/S \tag{3-56}$$

式中，σ 为橡胶与连接板的拉伸粘接强度，MPa；τ 为橡胶与连接板的剪切粘接强度，MPa；P 为试验载荷或试件破坏时的最大力值，MN；S 为橡胶与连接板的黏合面积，m^2。

② 试件破坏类型的表示方法 R 表示橡胶破坏；RC 表示橡胶与胶黏剂间破坏；CP 表示胶黏剂内聚破坏；M 表示胶黏剂与金属间破坏。

3.6.2.4 压缩蠕变性能试验

(1) 一般要求 载荷（或变形）的加载方向和方法、平均载荷或平均变形以及试验温度等，由委托方根据橡胶件的实际使用工况确定。试件开始试验的温度应是试验确定的温度。除非另有规定，产品的最小蠕变时间应为产品在最近的 24h 后的蠕变值低于前 24h 蠕变值的 10%时，即可结束试验。用同一个试件做多种条件下的试验时，一般按下述顺序进行。

① 温度 按从室温到高温、再从室温到低温的顺序进行。

② 载荷和变形 为避免试验的滞回现象，应按从小到大的顺序进行。如果不能按这个顺序时，可以按从大到小变化，但宜每次有足够的时间间隔。

(2) 试验过程

① 在进行蠕变试验前应对试件进行环境调节。

② 测量试件蠕变前在自由状态下的初始高度 H_1。

③ 将试件安装在加载装置中适当的位置，为保证试件承载均匀，尽可能使加于试件的合力通过加载装置的中心线。

④ 在 30s 内加载静态力从 0 到规定的试验载荷，加载中防止载荷的过冲；在加足规定试验载荷后 1.0min±0.2min 内开始记录变形 $\Delta\delta_1$，在前 2h 内每隔 10min 记录一次变形，以后每隔 2h 记录一次，或采用自动装置连续记录时间-蠕变曲线。

⑤ 在整个试验过程中，保持规定试验载荷恒定。

⑥ 在记录变形的同时，记录实验室实际的环境温度，整个试验过程中的温度变化不应大于±2℃。

⑦ 试验延续到规定的试验时间（中间不允许卸载，否则试验无效），试验结束。

⑧ 绘制试件蠕变与时间的关系曲线，计算规定时间内试件的压缩蠕变量 $\Delta\delta$ 和永久变形量 ΔH。

(3) 数据处理

① 压缩蠕变量 压缩蠕变量 $\Delta\delta$ 按式(3-57) 计算：

$$\Delta\delta = \Delta\delta_2 - \Delta\delta_1 \tag{3-57}$$

式中，$\Delta\delta_1$ 为试件加载后在 1min 的变形；$\Delta\delta_2$ 为试件加载后在规定时刻的变形。

② 压缩永久变形量　压缩永久变形量 ΔH 按式(3-58) 计算：

$$\Delta H = H_1 - H_2 \tag{3-58}$$

式中，H_1 为试件加载前，标准温度下自由状态下的高度；H_2 为试件卸载后，标准温度下停放 24h 后测量的高度。

3.6.2.5 疲劳性能试验

(1) 试验的一般要求

① 试验温度　不特别指定试验温度时，应在室温 5～35℃中进行试验。根据试验需要，试验温度可选择 50℃、70℃、100℃、125℃、150℃。橡胶发热使试件温度上升显著时，宜对试件进行冷却，如采用风冷。特殊环境试验，应在环境箱中进行（如高、低温环境箱），环境箱内部的温度偏差应在±2℃以内，环境箱应有自动温度调节装置，准确度为±2℃。

② 加载条件　载荷变形的方向、平均变形或平均载荷、变形振幅、载荷振幅、振动频率及振动循环次数等，由委托方根据减振件的实际应用情况确定。

(2) 试验方式

① 定变形疲劳试验　将试件的一端固定，在另一端施加一定振幅的交变变形，评价它的耐久性。试验时一般采用正弦波的振动波形。试验过程中控制并记录平均载荷或平均变形、变形振幅、振动频率和交变循环次数或时间等数据。

② 定载荷疲劳试验　将试件的一端固定，在另一端施加一定振幅的交变载荷，评价它的耐久性。试验时一般采用正弦波的振动波形。试验过程中控制并记录平均载荷或平均变形、变形振幅、振动频率和交变循环次数或时间等数据。

(3) 试验步骤和特性测量

① 在试验温度下，用分度值小于或等于 0.02mm 的数字或指针式游标卡尺测量试件在加载前的自由高度 H_0。

② 在试件表面不同位置取五点用硬度计测量硬度，取其平均值作为硬度检验结果 H_{Af}。硬度检验方法按 GB/T 531 的规定进行。

③ 静刚度检测在疲劳试验设备上或在其他试验设备上进行。根据用户提出的要求，进行一个、两个或三个方向的静刚度的检验。

④ 按预定的要求，施加疲劳的载荷或变形振幅、频率和疲劳次数。在试验过程中，需要测定试件温升时，应采取适当措施保证温度测量的准确性，当产品表面温度超过 40℃时，需进行风冷处理或者降低试验频率。

⑤ 在不同加载条件的试验停歇期间，检查试件表面有无裂纹或起泡，同时检查橡胶与金属黏合处有无脱胶现象。如有发现，记录数量和尺寸，程度较轻时

可继续试验，并加强监视（增加检查次数），认为有完全断裂或脱开的可能时应停止试验。

⑥ 完成规定试验循环次数或产品超过规定的破坏要求后，立即停止试验，并卸掉工装夹具。试件在标准温度下停放 24h 后，测量疲劳试验后的自由高度 H_t、试件橡胶表面硬度 H_{Aa}和静刚度 K_t。

(4) 特性计算 根据试验前后检查和测量的试验数据，按下列公式计算。

永久变形 ΔH 用公式(3-59) 计算：

$$\Delta H = H_0 - H_t \tag{3-59}$$

式中，H_0 为试件在加载前的自由高度，mm；H_t 为试件在疲劳试验后的自由高度，mm。

橡胶硬度变化 ΔH_A 用公式(3-60) 计算：

$$\Delta H_A = H_{Aa} - H_{Af} \tag{3-60}$$

式中，H_{Aa}为疲劳试验后的硬度（邵尔 A）；H_{Af}为疲劳试验前的硬度（邵尔 A）。

静刚度变化率 B 用公式(3-61) 计算：

$$B(\%) = \frac{K_t - K}{K} \times 100 \tag{3-61}$$

式中，K_t 为疲劳试验后的静刚度；K 为疲劳试验前的静刚度。

(5) 试件失效判断 试件在疲劳试验过程中或试验后，其特性允许变化范围由委托方根据减振橡胶件的实际应用情况确定。如超过允许范围，则判断失效或者加倍试件进行试验，根据加倍试验结果再做判断。

3.6.3 轨道交通和高速铁路橡胶（减振）制品的分析测试仪器设备

3.6.3.1 静态试验设备的要求

试验设备应有载荷和变形的测量与记录功能。试验载荷 P 应在试验设备量程范围 20%～100%之内，试验设备载荷精度应在指示值的±1%以内，测定变形的允许误差应在试件最大变形的±1%以内。

试验设备应有试验所需的竖向、水平或扭转加载试验通道，加载试验通道应具有载荷和变形控制测量功能，试验时根据产品的承载状况确定加载方向、通道数量、载荷或变形控制模式。

3.6.3.2 动态试验设备的要求

试验设备应有载荷、变形和振动频率的测量和记录功能。试验载荷 P 应在试验设备量程范围 20%～100%之内，平均载荷和平均变形计量的允许误差为指示值的±3%，载荷振幅和变形振幅计量允许误差为指示值的±5%，频率计量的允许误差为指示值的±2%。试验机各部分的弹性变形、弹性振动和间隙不应对试验结果产生不良的影响。

3.6.3.3 蠕变试验设备的要求

试验设备应有载荷和变形记录功能，应能够进行恒定载荷控制，长期保证试验载荷恒定，载荷最大波动允许误差不大于±1%。试验载荷 P 应在试验设备量程范围20%～100%之内，载荷和变形计量的允许误差不大于指示值的±1%。试验机各部分的变形、振动和间隙不应对试验结果产生不良的影响。

试件高度一般采用高度尺或游标卡尺进行测量；蠕变量一般采用百分表或千分表进行测量，或采用变形传感器自动记录。

3.6.3.4 疲劳试验设备

试验设备应有载荷和变形的测量与记录功能。试验载荷 P 应在试验设备量程范围20%～100%之内，试验设备的载荷、变形和频率的控制允许误差为设定值的±5%。

试验设备应有试验所需的竖向、水平或扭转加载试验通道，加载试验通道应具有载荷和变形控制测量功能，试验时根据产品的承载状况确定加载方向、通道数量、载荷或变形控制模式。

3.6.4 轨道交通和高速铁路橡胶（减振）制品的分析测试国家标准

(1) GB/T 3672.1—2002，橡胶制品的公差　第一部分：尺寸公差。

(2) GB/T 3672.2—2002，橡胶制品的公差　第二部分：几何公差。

(3) TB/T 1388—1981，混凝土轨枕、混凝土轨枕板用每米50公斤钢轨橡胶垫板型式尺寸。

(4) TB/T 1389—1981，混凝土轨枕板用每米43公斤钢轨橡胶垫板型式尺寸。

(5) TB/T 1422—1982，铁路机车车辆用门窗密封胶垫技术条件。

(6) TB/T 2372—1993，铁路机车车辆用耐油橡胶垫技术条件。

(7) TB/T 2626—1995，铁道混凝土枕轨下用橡胶垫板　技术条件。

(8) TB/T 2841—2010，铁道车辆空气弹簧。

(9) TB/T 2843—2007，机车车辆用橡胶弹性元件通用技术条件。

(10) TB/T 3268—2011，铁道货车承载鞍橡胶垫。

3.7 胶辊

3.7.1 概述

胶辊是以金属（或其他材料）为芯，外覆以橡胶经硫化制成的辊状制品。胶辊极少单独使用，常作为机械设备中的部件，在传递或支托物料时，可增加摩擦，减少噪声；利用橡胶的弹性、耐腐蚀性等特点，对物料起挤压、脱液、脱壳、压印、伸张等作用。胶辊广泛用于造纸机械、印染机械、纺织机械、印刷机械、冶金设备、木材加工设备、皮革机械、粮食加工机械、复印机、传真机、打

印机、点钞机、收银机、塑封机等机械设备中。

胶辊品种繁多，胶辊的测试包括：成品表观硬度、胶辊尺寸、胶辊表面特性、胶辊表面摩擦系数、胶辊各层间黏合质量、胶辊动静平衡、胶料物理机械性能测试。

3.7.2　胶辊成品的分析测试

3.7.2.1　胶辊表观硬度的测定

胶辊的硬度是影响其使用功能的重要指标，通常在成品辊上测量。胶辊硬度取决于测量方法、胶料、辊径、包覆胶厚度。在包覆胶很薄的情况下，还取决于辊芯特性。常见的胶辊表观硬度测定方法有三种：橡胶国际硬度计法、邵尔硬度计法、赵氏（P.J）硬度计法。

(1) 橡胶国际硬度计法　稳固放置待测胶辊，使其主轴呈水平，并使待测区域处于最高位置。将硬度计置于胶辊上，使压杆垂直于待测位置。将压足降至接触胶辊表面，使压杆和压球以接触力作用于胶辊。如果表头刻度是以橡胶国际硬度分度的（IRHD），5s 后将指针调至 100 并施加主压力，保持 30s 后，读数即为 IRHD 硬度值。如果表头刻度是以长度单位分度的，5s 后施加主压力，保持 30s 后记录压入深度 D（用 10^{-2}mm 表示），然后将 D 值转换为橡胶国际硬度。

在施载期间，轻轻敲击仪器以克服摩擦。在待测区域内取三点测定硬度，点与点间距不少于 6mm，取中值作为测量结果。

(2) 赵氏硬度计法　赵氏硬度用赵氏痕值表示，即直径为 3.175mm 的钢球在 9.8N 力作用下的压痕深度，用分度为 0.01mm 的数值表示。

把被测胶辊水平放置，使待测面位于最上方，保持稳定。将赵氏硬度计稳固放置在胶辊的待测部位上，借助支撑架底座上的气泡水平仪调水平，使压头轴向垂直于胶辊待测面。降低压头与胶辊表面接触后，继续下降，至深度指示器的表针转动三圈指零。从左至右缓慢转动加载操纵杆，将砝码全部加于压头。60s 后，立即读取压痕值。以每个测量面三次测量的中值表示。

(3) 邵尔硬度计法　稳固地放置待测胶辊，并使待测面处于最高位置。握住硬度计，将压头置于待测面上方，随即将压足平稳地置于胶辊表面，保证压头垂直于待测面。施加适当的力，使压足与胶辊紧密接触。紧密接触 1s 立即读数。

在待测面内取三点进行测定，点与点间隔不少于 6mm，取三次测定值的中值表示测定结果。

(4) 胶辊硬度和同根硬度差的测定　对于包覆胶长度小于 2.5m 的胶辊，硬度应测量五点：在胶辊中间圆周上每隔 120°测一点，共三点；在距胶辊两端长度为包覆长度 10%的位置上各测一点，共两点。对于包覆胶长度大于 2.5m 的胶辊，硬度应测九点：在胶辊中间圆周上每隔 120°测一点，共三点；在距胶辊两端长度为包覆长度 10%圆周上每相距 120°测一点，共六点。取其平均值的整数作为胶辊硬度。取测量结果的最高值和最低值之差，作为同根硬度差。

3.7.2.2 胶辊尺寸的测定

胶辊尺寸包括胶辊直径、长度、圆柱度、中高度、圆跳动。胶辊的直径、长度可选用游标卡尺、卷尺、卡钳、千分卡规测量。圆柱度、中高度可选用游标卡尺，千分卡测微计、带千分表的测径规测量。圆跳动的测量应使用千分表测量。

在测量圆跳动时，可把胶辊安装在一对同轴顶尖、带有千分表的测量架上，见图 3-73。在胶辊转一周过程中，指示器最大读数值即为径向跳动的单个测量值。将包胶长度近似等分至少五个点，测量每点的径向跳动量，将其中的最大值作为胶辊的圆跳动公差。

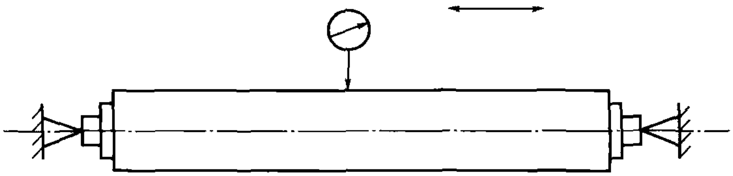


图 3-73 胶辊圆跳动公差测定安装图

在使用卡尺、千分测径规这类检测器进行测量时，对胶辊不同的硬度范围应施加相应的压力。硬度≥35 邵尔 A 时，施加压力为 22kPa±5kPa；硬度<35 邵尔 A 时，施加压力为 10kPa±2kPa。

3.7.2.3 胶辊表面特性的测定

（1）胶辊表面质量的测定 胶辊表面是否有机械损伤、杂质、气泡、砂眼等缺陷，用目测方法检查；其缺陷的面积和深度用游标卡尺、钢板尺测量。

（2）胶辊表面粗糙度的测定 胶辊表面粗糙度用轮廓算术平均偏差 Ra 或微观不平度十点高度 Rz 表示。

① 用 M 制接触式轮廓仪测定胶辊表面粗糙度 包覆长度不大于 2.5m 的胶辊，粗糙度应测量五处。围绕胶辊中间，每隔 120°测量一处，共三处；距胶辊两端包覆长度为 10%处测量两处。

包覆长度大于 2.5m 的胶辊，粗糙度应测量九处。围绕胶辊中间，每隔 120°测量一处，共三处；围绕距胶辊两端包覆长度为 10%处，每隔 120°测量一处，共六处。

稳固放置待测胶辊，使其与主轴呈水平，并使表面粗糙度的测量区域处于最高位置。将测量仪放在胶辊上并调试，以便在表面施加触针在平均高度的正确测量力。在每个测量区域取一测量点，使触针沿着与辊轴平行的方向移动。每次测量的取样长度应为评定长度加预测量长度和后测量长度。测得各处的轮廓算术平均偏差 Ra 或微观不平度十点高度 Rz。

各处轮廓算术平均偏差 Ra 的平均值或各处微观不平度十点高度 Rz 的平均值作为胶辊的表面粗糙度。

② 用非接触法激光测径仪或工具显微镜测定胶辊直径、圆跳动和圆柱度。

3.7.2.4 胶辊表面摩擦系数的测定

在一定的负荷作用和规定的条件下，与胶辊表面发生滑动的薄片，如纸张、塑料薄膜、金属片等，与胶辊圆周1/4接触，以恒定的速率滑动一定距离，测定的摩擦力与负荷压力的比值即为胶辊表面摩擦系数。

摩擦系数按式(3-62)计算：

$$\mathrm{COF}(n)=\frac{\ln(F/W)}{B} \tag{3-62}$$

式中，COF为摩擦系数；n为次数；ln为自然对数；F为拉力，N；W为负荷重，N；B为1.5708。

把胶辊三等份，分别在每等份的中点的圆周上每隔120°测一点，三等份共测定九点，结果取其算术平均值。

3.7.2.5 胶辊各层间黏合质量的测定

(1) 敲击检查 用木锤敲击检查是否黏结牢固，是否有脱层与裂口现象。

(2) 橡胶层与金属芯间回转扭矩的测定 把专用夹具装在拉力试验机夹持器处，把待测胶辊放入夹具内，旋紧锁定螺栓，把纸带一端紧贴胶辊表面缠绕两周，另一端放入拉力试验机下夹持器。启动拉力试验机，速度为500mm/min±50mm/min。

若拉力试验机拉力达到规定的拉力，则该胶辊扭矩合格；若拉力试验机拉力达不到规定的拉力而橡胶与铁芯间发生滑动，则该胶辊扭矩不合格。

扭矩按式(3-63)计算：

$$T=FL \tag{3-63}$$

式中，T为扭矩，N·m；F为拉力，N；L为力臂（产品半径），m。

3.7.2.6 胶辊动、静平衡的测定

用动平衡机或静平衡装置进行测量。

3.7.2.7 胶辊胶料物理性能的测定

胶辊胶料的物理性能通常有以下几方面：硬度、拉伸性能、撕裂性能、回弹性、磨耗性能、耐液体性能、老化性能（包括热空气老化、臭氧老化、盐雾老化）、电性能、膨胀系数、摩擦系数等。这些性能按橡胶通用物理试验方法即可，这里不再赘述。

3.7.3 胶辊成品的分析测试仪器设备

3.7.3.1 胶辊表观硬度测试仪器

(1) 胶辊表观国际硬度计 在国际硬度计上装有专用于胶辊及其类似曲面表面硬度测量的基座。

测量半径大于50mm的胶辊时配备的基座，位于仪器压杆下方，基座上有一圆孔，测量时可移动压足穿过基座上的孔来测定硬度。基座下表面是彼此平行

的两根圆柱，柱体直径及其间距要适于放置和支撑待测曲面上的仪器（见图3-74）。也可以在基座下面安装活动万向节，使测量能在曲面上进行。

测量半径大于4mm、小于50mm的胶辊时应配有支撑辊颈的金属夹具或V形块，以保证压头垂直辊轴（见图3-75）。

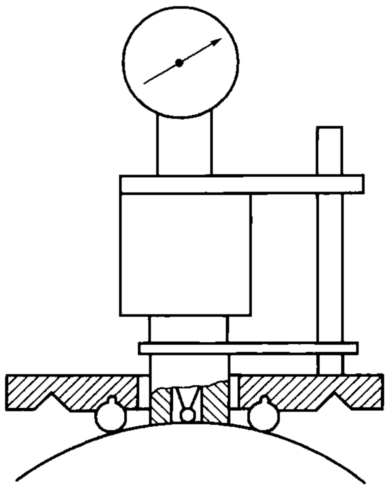


图3-74 大半径表面测定（$R>50$mm）

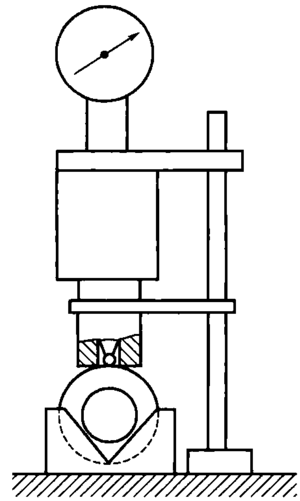


图3-75 小半径表面测定用夹具（$4\text{mm}\leqslant R\leqslant 50$mm）

测量半径小于4mm的胶辊时，用夹具或V形块支撑胶辊，以保证压头垂直辊轴。在胶辊上涂蜡使其稳固放置在夹具上。

(2) 胶辊表观赵氏硬度计 胶辊表观赵氏硬度计由支撑架、压头、砝码、深度指示器和试样夹持器组成。

① 支撑架的结构应具有如下功能：压头和砝码能够独立垂直升降；压头可以停放在试样表面，并能将砝码加于压头。

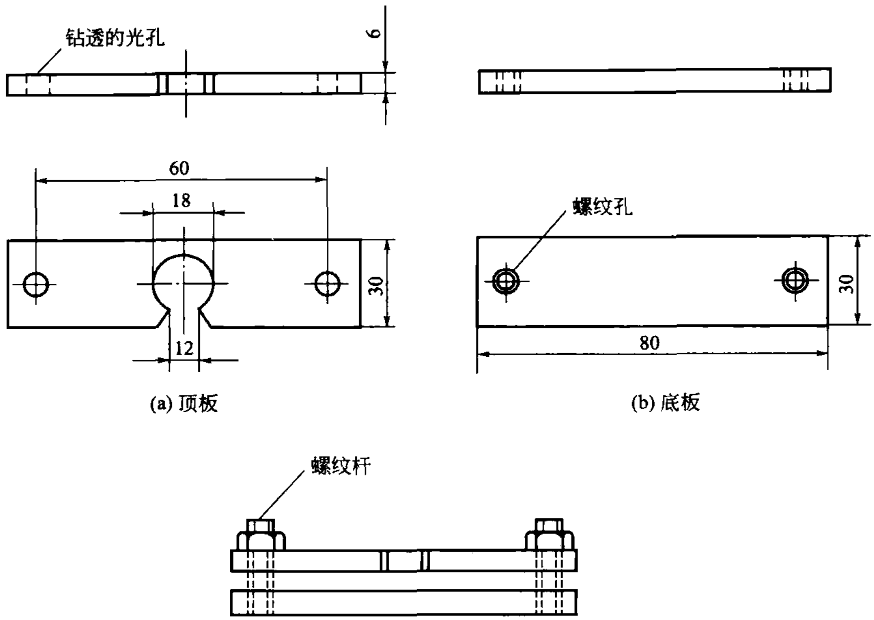
② 压头由一根上端连接深度指示器的表针、下端有一钢球的垂直钢杆构成。钢球的直径为3.175mm±0.015mm，经高度抛光制成。材质为经适当耐磨处理过的不锈蚀硬质金属。

③ 砝码质量为1000g±0.01g，用于在压头上施加固定作用力。

④ 深度指示器由分度为0.01mm的表盘和其他适当装置构成，量程至少应能表示压头3mm的移动范围。

⑤ 试样夹持器见图3-76，由两块金属板、螺纹杆及螺母组成，用它夹住试样，使其平展，并防止由于轻微移动而造成试验误差。试样夹持器的顶板上应开一孔和缝隙，以便压头动作。

(3) 邵尔A硬度计和邵尔D硬度计 邵尔A硬度计测得数据超过90时，应采用邵尔D硬度计，邵尔D硬度计测得数据低于20时，应采用邵尔A硬度计。



(a) 顶板 (b) 底板

(c) 装配图

图 3-76 胶辊表观赵氏硬度计试样夹（单位：mm）

3.7.3.2 胶辊表面粗糙度测定仪

在 M 制接触式轮廓仪上装配支座，便于放置在曲面上。

① 触针 触针角度为 1.57rad（90°）；触针针尖半径最大为 5μm；触针平均高度的静态测量力最大为 4mN。

② 取样长度、评定长度和截止波长 截止波长 λ_B、取样长度 L 和评定长度 L_n 按表 3-16 确定。

表 3-16 λ_B、L、L_n 的确定

表面粗糙度		λ_B/mm	L/mm	L_n/mm
Ra	$0.1<Ra\leqslant 2$	0.8	0.8	4.0
	$2<Ra\leqslant 10$	2.5	2.5	12.5
Rz	$0.1<Rz\leqslant 10$	0.8	0.8	4.0
	$10<Rz\leqslant 50$	2.5	2.5	12.5

3.7.3.3 胶辊表面摩擦系数测试装置

胶辊表面摩擦系数测试装置见图 3-77。要求力值示值误差不超过 1%，试验速度恒定。市面上有摩擦力测试机出售。

3.7.3.4 胶辊橡胶层与金属芯间回转扭矩测试装置

胶辊橡胶层与金属芯间回转扭矩测试装置见图 3-78。

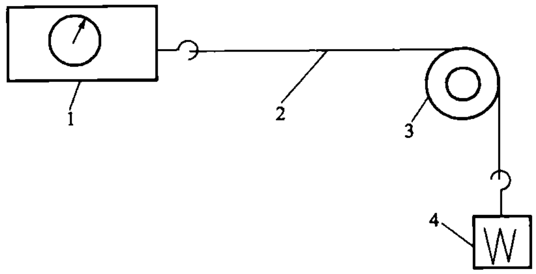


图 3-77 胶辊摩擦系数测试装置

1—拉力表；2—薄片；3—胶辊；4—负荷

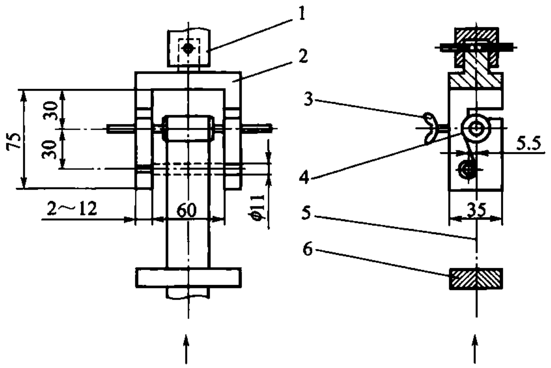


图 3-78 扭矩测试装置（单位：mm）

1—拉力机；2—夹具；3—锁定螺栓；4—橡胶件；5—纸带；6—下夹持器

3.7.4 胶辊成品的分析测试国家标准

（1）GB/T 23659—2009，复印机胶辊。

（2）HG/T 2013—2001，胶辊　第三部分：织物预缩橡胶毯。

（3）HG/T 2287—2008，印刷胶辊。

（4）HG/T 2445—2005，胶辊　第 6 部分：电子打字（印）机胶辊。

（5）HG/T 2446—2005，胶辊　第 5 部分：造纸胶辊。

（6）HG/T 2247—2003，胶辊　第 4 部分：印染胶辊。

（7）HG/T 2697—2001，胶辊　第 2 部分：聚氨酯胶辊。

（8）HG/T 3953—2007，木工机械用胶辊。

（9）HG/T 3954—2007，冶金胶辊。

（10）HG/T 3077—1999，橡胶、塑料辊硬度要求。

（11）HG/T 2413.1—1992（2004），胶辊表观硬度的测定　赵氏（P.J）硬度计法。

（12）HG/T 2413.2—1992（2005），胶辊表观硬度的测定　邵氏硬度计法。

（13）HG/T 2450—1999，胶辊表观硬度的测定　橡胶国际硬度计法。

(14) HG/T 3078—2001，橡胶、塑料辊表面特性。

(15) HG/T 3079—1999，橡胶、塑料辊尺寸公差。

(16) GB/T 9239.1—2006，机械振动 恒态（刚性）转子平衡品质要求 第1部分：规范与平衡允差的检验。

3.8 密封圈成品的分析测试

3.8.1 概述

橡胶密封圈广泛应用于各类产品的配套上，作为机械等的一种配件，其质量的好坏将影响整体的使用性能。如在航天行业中密封圈质量不过关，则可能发生燃料渗漏，导致如“挑战者”号失事这类的航天事故；在石油行业中，密封圈材质爆裂或者性能不达标，则可能发生原油泄漏，造成经济损失和环境污染。硫化氢气体的渗漏甚至还严重威胁人们的生命。因此，对橡胶密封圈成品进行材质分析及质量检测具有重要的意义。

密封圈是一类批次多而量少、品种和材质繁杂的产品。其密封形式和材料的搭配非常繁杂，针对的介质、温度、压力等工况条件不同，使得密封圈的检验标准变得复杂，也增加了成品性能检验的难度。在生产过程中，因为使用特殊原料、特殊生产工艺和专用设备，每类产品、每种规格，甚至每个批次的密封件的检测标准都有可能不同。密封圈成品质量检验带有定做性质或者实验性质。

3.8.2 密封圈成品的分析测试

目前，对橡胶密封圈成品的分析检测主要针对以下几个方面：成品外观检测、成品尺寸检测、成品材料分析与性能检测、成品的基本性能分析检测、成品的可靠性及使用寿命分析与检测等。

3.8.2.1 密封圈成品外观尺寸的分析测试

(1) 外观的分析测试 橡胶密封圈产品外观控制一般分为工作面和非工作面，两者的控制严格程度不同。有增强骨架的密封圈对黏结强度有控制要求，金属骨架增强露骨架的产品须增加锈迹、毛刺等方面的检测。

一般要求密封圈产品色泽均匀，无喷粉、渗油，产品表面不允许有杂质或金属物嵌入。工作面应光洁、无流痕、划痕、无凹凸不平及毛刺、裂痕、气泡存在，无开模缩裂。在非工作面部位，对纯胶制品按气泡、杂质、凹凸缺陷、修边痕迹、合模缝错位、机械损伤、过度修边等分档次提出不同要求。夹布制品除以上一些要求外，对织物皱褶、接头痕迹也做了规定，详细内容参阅 HG/T 3090—1987 (1997) 模压和压出橡胶制品外观质量的一般规定。

密封圈成品外观质量的控制，目前国内大多数厂家是用目视法检控，也有不

少厂家已经引进先进仪器设备进行自动检测，其精确度和效率得到很大的提高。

① 外观检验规则　一般标准规定橡胶密封圈的外观检验应逐件进行检验。出现不合格时，外观可以返修的允许返修一次，返修不合格则判定为不合格产品。

② O形橡胶密封圈外观质量的检测　检测项目主要包括：错位/错配、开模缩裂、过度修边、组合飞边、流痕、缺胶、凹凸缺陷等。

检测仪器：通常用目测，发现问题可用工具显微镜或投影仪复查。

等级分类：N级适用于一般用途；S级适用于特殊用途、外观质量要求比较高的使用场合；CS级适用于关键用途、外观质量水平要求非常高的使用场合。

表面缺陷的最大允许极限：GB/T 3452.2—2007对N级和S级的O形圈有明确规定。而且规定了在O形圈圆周方向上，任一25mm的长度以内，缺陷不允许多于3处；缺陷间不许互连；缺陷间的距离小于规定的缺陷宽度极限者，缺陷不许多于3处。

③ 往复运动的橡胶密封圈外观检测

a. 检测项目。

橡胶产品：气泡、杂质、凹凸缺陷、流/划痕、修边、错位等。

夹布产品：杂质、凹凸缺陷、修边、错位、接头痕迹、棱角缺陷、织物皱褶。

骨架产品：增加检测金属骨架与橡胶的粘接情况；露骨架增加检测项目有金属骨架表面锈迹、划痕及毛刺。

压环、支撑环和挡圈：空隙、裂纹、杂质、毛刺、气泡、流痕和划痕。

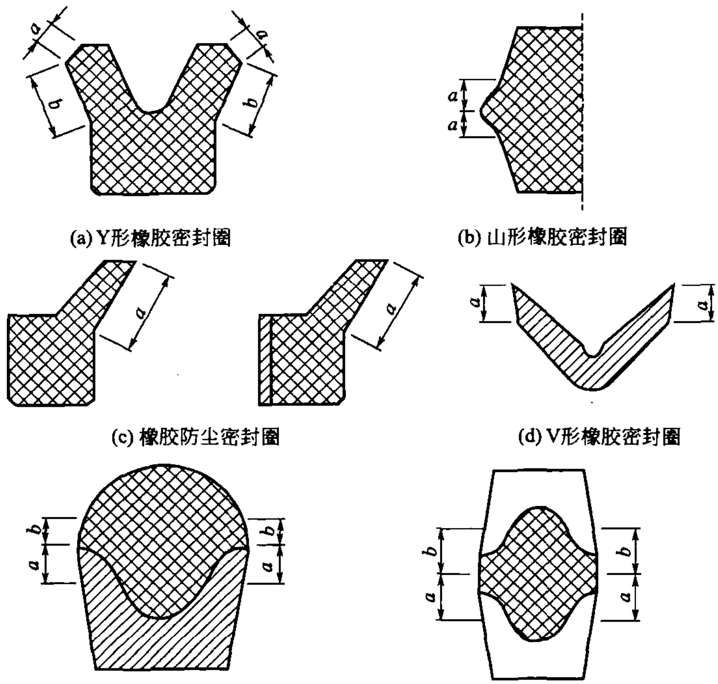
b. 检测仪器：通常用目测。

c. 等级分类：合格品和一等品（详见GB/T 15325—1994）。

往复运动的橡胶密封圈的重点在于区分工作面和非工作面，见图3-79，它们的外观要求见表3-17。

表3-17　往复运动的橡胶密封圈外观要求

密封圈类型	工作面外观要求	非工作面外观要求
橡胶密封圈	平整、光滑，不允许有空隙、杂质、裂纹、气泡、划痕、轴向流痕	对检测项目的缺陷大小、处数有规定，错位不超过截面公差
夹布橡胶密封圈	不允许断线、露织物、离层、气泡、杂质、凹凸不平，分模面胶边有要求，棱角处织物层允许不整齐	对检测项目的缺陷大小、处数有规定，错位不超过截面公差
有金属骨架密封圈	平整、光滑，不允许有空隙、杂质、裂纹、气泡、划痕、轴向流痕	对检测项目的缺陷大小、处数有规定，错位不超过截面公差。对内包骨架的局部露出有规定。对外露骨架的金属表面有要求
压环、支撑环和挡圈	表面应当色泽均匀，平整光滑	对检测项目的缺陷大小、处数有规定



(a) Y形橡胶密封圈　(b) 山形橡胶密封圈　(c) 橡胶防尘密封圈　(d) V形橡胶密封圈　(e) 蕾形橡胶密封圈　(f) 鼓形橡胶密封圈

图 3-79 典型的往复运动橡胶密封圈工作面

a,b—工作面

④ 旋转轴唇形密封圈外观检测

a. 检测项目：杂质、气泡、流/划痕、缺胶、凹凸缺陷、裂纹、黏合不良、修边损伤。

b. 检测仪器：通常用目测。

c. 等级分类：合格品和一等品（详见标准 GB/T 15326—1994）。

d. 密封圈表面区域的划分：密封刃口、副唇、弯曲段和其他重要区域、外圆周表面（见图 3-80），其次，还有对弹簧和骨架的要求。旋转轴唇形密封圈不同部位的外观要求见表 3-18。

表 3-18 旋转轴唇形密封圈的外观要求

检测部位	外 观 要 求
密封刃口	表面应光滑、平整，不允许有任何的表面缺陷
副唇	表面应光滑、平整，不允许杂质、气泡、缺胶、裂纹等缺陷。对分模面在副唇上的胶边高度和修损程度有要求
弯曲段和其他重要区域	不允许裂纹、黏合不良，其他缺陷的大小和数量有规定
外圆周表面	不允许裂纹、黏合不良、轴向划痕，其他缺陷大小和数量有规定
弹簧	绕制均匀，不允许形变、扭曲、伸长、生锈，接头处不发生脱口现象
骨架	不应有毛刺、机械损伤、生锈

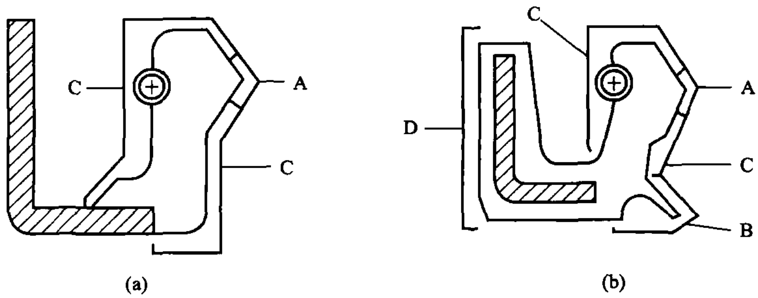


图 3-80 旋转轴唇形密封圈表面区域的划分

A—主唇接触面，即密封刃口部；B—副唇区域；C—弯曲段和其他重要区域，密封唇上除A、B之外的部分，以及其他重要的弯曲部分都属于C；D—外圆周表面

(2) 尺寸的测试 橡胶密封圈的尺寸控制是比较严格的，产品尺寸公差是靠模型的正确设计如收缩率的变化、模具中不同部位的公差配合和形位公差来保证的，一般模压的橡胶密封制品在半成品胶料多于型腔容积所需要胶料，则多余的胶料在模型中溢出后成为胶边，它会妨碍模具各部分的完全闭合而影响尺寸。大多数厂家对制品样品的准备和测试的控制执行标准 GB/T 2941—2006，具体产品的尺寸及其公差控制执行具体的国家标准或者行业标准。

橡胶密封圈成品尺寸大小的测量一般分接触法和非接触法两种方式。接触法测量一般包括百分表测厚仪、分级圆锥仪、游标卡尺、直尺、柔性尺、π 尺等测量工具测试法；非接触法主要采用一些大型工具，如显微镜、投影仪、X 射线摄影仪和机器视觉影像仪等进行尺寸测量。

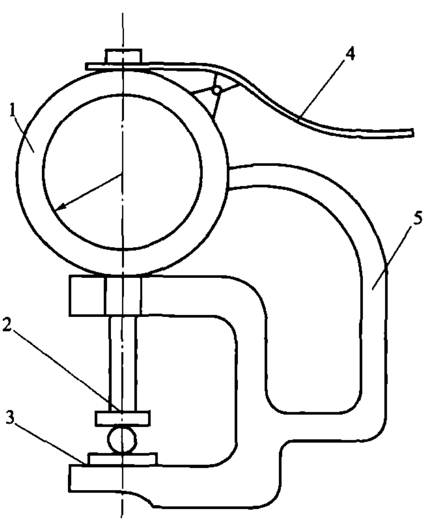


图 3-81 百分表测量仪结构

1—百分表；2—平底测量头；3—固定测针；4—手柄；5 表架

橡胶密封圈尺寸检验一般按照 GB/T 2828—2003 规定进行抽样检验。

① O 形橡胶密封圈尺寸的检测。O 形橡胶密封圈的尺寸检测主要参照 GB/T 5720—2008 进行。

a. 截面直径检测

(a) 测量工具要求：分度值为 0.01mm 的量具，包括游标卡尺、百分表测厚仪。

(b) 测量方法：测量沿 O 形圈的径向和轴向圆周上均匀分布的 4 个点，取平均值。

(c) 百分表测厚仪测量介绍。百分表改装的测厚仪测量是比较精确、简单实用的方法，其结构如图 3-81 所示。用一手携式的带圆柱砧的百分表，把测量头换成平底圆柱以保证测得是截面线径（而不是

弦)。将百分表内的测力弹簧拆除，把测量力尽可能减小，测量杆的自重则为测量力，因此，测量时应保持百分表测量头的垂直性。用百分表测量，测量力将引起橡胶的压缩变形，变形的程度取决于橡胶的硬度和接触状态，对于测量径向线径和轴向线径是不同的。考虑到测量精度的要求，在不同的硬度范围内要对测量径向或轴向线径取修正值，见表 3-19。

表 3-19 百分表测量仪的修正值 单位：mm

硬度范围	高	中	低
轴向线性测量	0.02	0.05	0.07
径向线性测量	0.045	0.075	0.13

这种测量装置主要是用来测量 O 形密封圈径向和轴向的断面直径。采用改装的百分表显示数据，测量精度达 0.01mm。测量误差不大于 0.05mm。此装置结构简单、使用方便、测量效率比较高，但对要求精确度较高的产品并不适用。

b. 内外径检测 O 形密封圈直径的测量比较困难，尤其是规格大的时候，必须使用专门的测量工具。目前，比较简单普遍的方法是用游标卡尺进行 O 形圈内、外径的检测，但该方法必须注意避免测量接触力引起的 O 形橡胶密封圈变形，否则会造成较大的测量误差。

(a) 投影仪测量：可测量直径在 ϕ45mm 以下小规格的 O 形密封圈。将 O 形密封圈直接放在投影仪上，用一定放大倍数的镜头将产品图放大，再放射到显影屏上，然后再进行测量即可。现在应用更为先进的系统，通过放大一定倍数，直接取点后系统通过公式计算转化成内外径。

(b) 锥形棒测量：可测量直径在 ϕ50mm 以下小规格的 O 形密封圈。锥形棒测量是一套 1∶100 锥度钢棒（淬火）。在锥棒上每距 10mm 有一根直径刻度线，每一直径刻线精度是 0.1mm，可估测到 0.01mm。测量时，将 O 形圈沿锥棒下滑，在停滞处读出直径刻度值。为了使 O 形圈沿锥棒密封圈稳定下滑、停止时与锥棒同轴且与锥棒不留空隙，设计了相对应的导向套和压码。每种内径的 O 形密封圈各用一个标准的锥形棒，而不必考虑 O 形密封圈断面的大小。锥形棒测量准确性高，测量速度快，可用于大批量的测量。锥形棒的结构如图 3-82 所示。

(c) SM 柔性尺：可适用于 ϕ55～380mm 橡胶 O 形圈内径尺寸的测量。柔性尺由半透明的胶片（高分子材料）制成，测量原理是通过测量内外径，利用直径和半径的换算关系，在尺上直接读出直径。在测量时，应注意将被测 O 形圈放置在光滑平整的玻璃或塑胶板上，测量中不要用力张开（或收紧）柔性尺，以避免密封圈变形引起的误差。掌握柔性尺的用力程度与用卡尺测量内径相似。读数原理与游标卡尺基本相同。由于高分子材料的塑性变形大，因此规定温度应保持在 23℃±5℃和相对湿度不大于 90%的环境下测量；否则须用标准块校正，在每次测量前测出校正系数；一些公司也开始推出塑性变形小的不锈钢 π 尺。

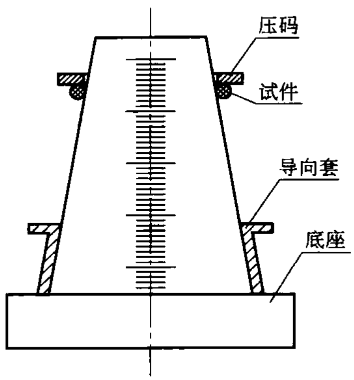


图 3-82 锥形棒测量结构

(d) 回转测长仪：大规格 O 形密封圈直径的测量必须使用专用工具，如回转测长仪。我国的回转测长仪可用于测量 ϕ45～500mm 直径的大规格 O 形密封圈，测量精度 0.02mm。回转测长仪的测量原理是用一个转盘沿 O 形密封圈内周转动，测量出 O 形密封圈的内周长，然后再换算出 O 形密封圈的直径。

② 往复运动及旋转轴唇形橡胶密封圈的尺寸检测。

a. 内外径的检测　用游标卡尺测量往复运动和旋转轴唇形橡胶密封圈的内外径是最简单的方法之一，但是人为误差较大，测量精度不高。现在，国内不少单位已采用工具显微镜和投影仪测量密封圈内径，测量精度高，比较适用。

用于密封圈外径测量的装置还有图 3-83 所示的装置。这种装置通过配备的各种规格的标准方框尺预先测定出比被测密封圈外径略小的尺寸，再将千分表以此调为零点，然后去掉方框尺放入被测密封圈，这时千分表上表示的数值加上方框尺的尺寸就是被测密封圈的外径尺寸。这种测量装置结构简单，测量较精确，测量效率也比较高。

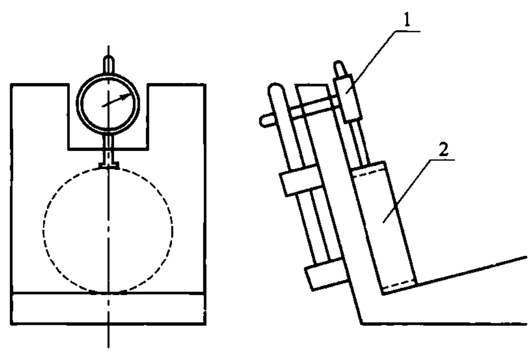


图 3-83 密封圈外径测定装置
1—千分表；2—被测密封圈

b. 高度、宽度的检测　用于往复运动及旋转轴唇形橡胶密封圈的高度及宽度尺寸检验的工具，常见的有测厚仪及游标卡尺。这两种方法测量密封圈的高度及宽度，必须注意避免接触力引起的误差，尤其是低硬度的橡胶密封圈。

c. 断面几何尺寸的检测　往复运动及旋转轴唇形密封圈的断面几何尺寸多用投影仪进行测量。投影仪是根据不同放大倍数镜头将预先切好的产品断面进行放大投影，再进行测量。用投影仪测量产品断面几何尺寸真实精确，方便直观，这种测量设备可测出各种密封圈的断面形状。现有公司采用基于机器视觉原理的影像仪进行密封圈断面几何尺寸的检测，更加方便准确。

d. 圆度的检测　旋转轴唇形密封圈产品的圆度直接影响其密封性能，圆度不够容易产生泄漏。产品圆度的检测方法主要分为三类，即比较检验法、特征参数测量法和坐标测量法。

比较检验法一般采用投影仪进行测量。特征参数测量法包括两点法、三点法、V形法和三测头法。这类检测方法历史悠久，其检测装置简单，测量效率较高。因此，也就有各种各样的圆度仪问世。测量时，圆度仪传感器的输出信号为被测密封圈表面相对于参考圆轨迹的偏差值及圆度误差的原始数据。

e. 叠层高度测量　组合V形唇形密封圈是由一个以上的唇形密封圈叠合使用，一般由3～5件密封件重叠起来，上下两端分别加上压环和支承环组成。HG/T 3094—1988（1997）规定了三种测量密封组件叠层高度的方法及其典型的测量装置。

3.8.2.2 密封圈成品材料的分析测试

橡胶密封圈广泛应用于各个行业各种工况，不同的工况条件要求橡胶密封圈的材料具有不同的性能，以保证密封圈正常而有效的使用。因此，对橡胶密封圈成品进行材料分析及性能检测具有重要的意义。O形橡胶密封圈是典型的挤压型密封圈，它广泛应用于液压、气动和真空设备中，也用于压力容器和管道的连接，O形橡胶密封圈还是机械密封的重要零件。所以，本节以O形橡胶密封圈的材料分析检测为例，介绍密封圈成品材料的分析测试方法。

O形橡胶密封圈材料的分析测试主要参照标准GB/T 5720—2008中的规定进行。试样的制备按GB/T 2941—2006和GB/T 5720—2008的规定进行；试样的外观质量符合GB/T 3452.2—2007中N级的规定。试样环境调节及试验的温度和时间按GB/T 2941—2006的规定执行。

(1) 主体材料的分析测试　橡胶密封圈主体材料的初步分析与判断来源于橡胶使用工况和物理机械性能的观测，可以初步归类。在油介质中使用的橡胶首先应考虑到丁腈橡胶、氟橡胶或其他耐油橡胶；气密性好的橡胶制品可能是丁基橡胶或天然橡胶；高温下使用的应是硅橡胶或氟橡胶；耐磨性好的是丁苯橡胶或聚氨酯橡胶。以上判定可以用物理机械性能的观测进行验证，如做物理机械性能试验、耐油试验、耐高温试验等。

具体的材质分析方法见第2章，这里不再赘述。

(2) 硬度的检测

① 试验仪器　微型硬度计，硬度计应符合GB/T 6031—1998的规定。

② 试样　试样应该是完整的O形圈，或是O形圈上切取的片段，试样数量3个。

③ 试验步骤　试验按GB/T 6031—1998规定的步骤进行。

④ 试验结果表示　测量结果为3个，取其中位数，取整位数。

(3) 拉伸应力应变性能的检测

① 试验仪器　试验在拉力机上进行，拉力机应符合GB/T 528—2009的有关规定。拉力机需有导向齿条装置及测量试样伸长的装置。

试验夹具：整O形圈拉伸夹具由上、下两个直径至少为12mm的带滚珠轴承的轴轮组成，当两轮彼此靠近时，其中心距在25mm以内；下夹具带有齿轮

传动装置，在试验时应与拉力机上的导向齿条啮合。直线形试样夹具采用通用拉伸试验的夹具，但需保证试验过程中试样不断在夹持处。

② 试样　整O形圈试样：一般情况下试样应是一个完整的O形圈，试样数量为5个。直线形试样：特殊情况下，从O形圈上切取片段进行测定。

③ 试验步骤　按规定测量试样的截面直径和内径。若是直线形试样则按GB/T 528—2009中规定的方法进行测量。其工作部分标线间距为25mm。O形圈套在尽可能靠近上、下夹具的轴轮上，使试样不受拉伸应力，连接好伸长测量系统，并调整零点（即确定O形圈内周长的伸长率等于零时，两轴轮的中心距S_0），按式(3-65)计算S_0值。

开动试验机，以500mm/min±50mm/min的速度拉伸试样，记录试样拉伸到规定长度时的载荷、拉断时的载荷及伸长量。直线形试样与常规拉伸试验的试验步骤相同。

④ 结果的计算与表示

a. 两轴轮的中心距按式(3-64)计算：

$$S=\frac{1}{2}\left(\frac{eC_0}{100}+C_0-G\right) \tag{3-64}$$

式中，S为两轴轮中心间的距离，mm；e为试样的伸长率，%；C_0为O形圈的初始内周长，mm；G为单个轴轮的圆周长，mm；

当式(3-64)中的$e=0$时，则得：

$$S_0=\frac{1}{2}(C_0-G) \tag{3-65}$$

b. 定伸应力和拉伸强度的计算：整O形圈定伸应力和拉伸强度按式(3-66)计算：

$$T=\frac{F}{2A}=\frac{F}{1.57d^2} \tag{3-66}$$

直线形试样定伸应力和拉伸强度按式(3-67)计算：

$$T=\frac{F}{A}=\frac{F}{0.785d^2} \tag{3-67}$$

式中，T为定伸应力或拉伸强度，MPa；F为试样所受的载荷，N；A为试样的横截面积，mm²；d为试样横截面直径，mm。

c. 拉断伸长率的计算：整O形圈试样拉断伸长率按式(3-68)计算：

$$E(\%)=\left(\frac{2S_1+G-C_0}{C_0}\right)\times 100 \tag{3-68}$$

式中，E为拉断伸长率，%；S_1为O形圈扯断时两轴轮中心间距，mm。

直线形试样拉断伸长率按式(3-69)计算：

$$E(\%)=\frac{L_1-L_0}{L_0}\times 100 \tag{3-69}$$

式中，L_1为试样拉断时两标线间的距离，mm；L_0为试样两标线间原始距

离，mm。

(4) 耐热空气老化性能的检测 热空气老化试验按 GB/T 3512—2001 标准的规定进行。

① 试验装置 试验在老化箱中进行，老化箱应符合如下要求：具有连续鼓风装置以及进气孔和排气孔；箱内装有能连续转动的试样架；具有温控装置，温度控制精度在±1℃以内；以老化箱工作室内中央的温度作为试验温度，温度分布应符合试验条件的要求；老化箱的空气置换率为 3～10 次/h。

② 试样 试样同前面硬度试样和拉伸应力应变试样。

③ 试验条件 根据试验需要，老化试验温度可选择 50℃、70℃、100℃、120℃、150℃、200℃、300℃等。从 50～100℃，温度允许的偏差为±1℃；从 101～200℃，温度允许的偏差为±2℃；从 201～300℃，温度的允许偏差为±3℃。

老化时间可以选择 22～24h、46～48h、68～70h、94～96h、142～144h 或更长的时间。

④ 试验步骤和方法

a. 测定老化试验前试样的几何尺寸、硬度、拉伸性能试验，如前述步骤进行。

b. 将老化箱调至所需要的温度，温度稳定后把试样呈自然状态悬挂在老化箱中进行老化。每两个试样间的距离不得小于 70mm。当试验区域中的温度分布不符合规定时，可缩小试验区域，直到符合规定为止。

c. 编好保温、停止程序；试样放入恒温老化箱，启动程序，开始计算老化时间，到达规定的老化时间时，立即取出。

d. 取出试样在室温下放置 16～144h，测定老化试验后试样的几何尺寸、硬度、拉伸性能试验。

⑤ 试验结果计算

a. 拉伸强度变化率按式(3-70) 计算：

$$\Delta T_1(\%)=\frac{T_1-T_0}{T_0}\times 100 \tag{3-70}$$

式中，ΔT_1 为试样热空气老化后的拉伸强度变化率，%；T_0 为试样老化前的拉伸强度，MPa；T_1 为试样热空气老化后的拉伸强度，MPa。

b. 拉断伸长率变化率按式(3-71) 计算：

$$\Delta E_1(\%)=\frac{E_1-E_0}{E_0}\times 100 \tag{3-71}$$

式中，ΔE_1 为试样热空气老化后的拉伸强度变化率，%；E_0 为试样老化前的拉断伸长率，%；E_1 为试样热空气老化后的拉断伸长率，%。

c. 硬度试验结果以硬度变化值表示，按式(3-72) 计算：

$$\Delta H_1=H_1-H_0 \tag{3-72}$$

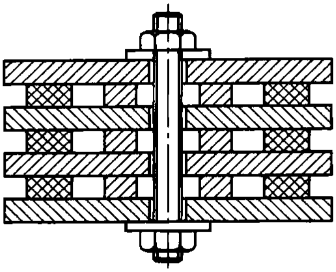


图 3-84 压缩夹具

式中，ΔH_1 为热空气老化后硬度的变化值，[IRHD（微型硬度）]；H_1 为试样热空气老化后的硬度（IRHD）；H_0 为试样老化前的硬度（IRHD）。

(5) 恒定形变压缩永久变形性能的检测 恒定形变压缩永久变形的测定按 GB/T 7759—1996 的规定进行。

① 实验装置 试验夹具为圆板层叠式结构，如图 3-84 所示。不同硬度的试样采用不同高度的限位器，详见表 3-20。

用于在液体中进行压缩永久变形试验的浸泡容器一般为钢质密封罐，也可以采用其他材质的耐高温、耐液体、耐压的密封容器，其尺寸以能容纳压缩夹具、足够的试验液体及便于操作为宜。

加热装置为老化箱、水浴或油浴。

表 3-20 不同硬度试样对应的限位器高度

试样硬度(IRHD)	限位器高度
10～80	试样截面直径的 75%
81～89	试样截面直径的 85%
90～95	试样截面直径的 90%

注：限位器的高度公差为＋0.05mm，限位器可由薄金属片叠合到所需高度。

② 试样 试样应是 O 形圈或从 O 形圈上切取的片段，长度小于 3mm 以下的片段不能作为压缩永久变形试样，试样数量为 3 个。

③ 试验液体 试验液体的用量应在实验过程中保证试验夹具始终浸没在液面 15mm 以下为宜。试验液体只限使用一次，不同配方的试样不得同时在同一容器中试验。

④ 试验步骤和方法

a. 测量 O 形圈或 O 形圈片段的轴向截面直径。

b. 将 O 形圈或其片段依次放入夹具的各压板间，试样与限位器不相互接触。

c. 将装有试样的夹具进行压缩，使压板与限位器紧密接触，拧紧螺母，试样不得扭转。

d. 将压缩好的夹具在室温下停放 30min 后，若进行热空气老化试验，放入规定温度的老化箱中，并开始计时；若进行耐液体试验，将装好试样的夹具在室温下放置 30min，然后放入盛有试验液体的容器中，将容器放入规定温度的老化箱中，并开始计时。试验温度及时间等条件，参考耐热空气试验。

e. 到达规定时间后，从老化箱中取出夹具或浸泡容器。

对高温不挥发液体，取出浸泡容器，则需在室温下冷却 30min，然后打开容器，取出夹具，立即松开夹具，取出试样进行洗涤，每个试样的洗涤时间不超过 30s，并将试样置于平整的木板上，在室温下恢复 30min。

对室温挥发性液体，到达规定时间后从容器中取出夹具，立即松开夹具，取出试样置于平整的木板上，在室温下恢复 30min。

对高温热空气情况取出夹具，则应立即松开夹具，取出试样置于平整的木板上，在室温下恢复 30min。

f. 按规定要求测量 O 形圈或 O 形圈片段的轴向截面直径。

⑤ 试验结果的计算与表示　压缩永久变形按式(3-73) 计算：

$$C_1(\%)=\frac{d_1-d_2}{d_1-h_s}\times 100 \tag{3-73}$$

式中，C_1 为热空气老化后，或液体浸泡后试样的压缩永久变形率，%；d_1 为试样的初始轴向截面直径，mm；d_2 为试样恢复后的轴向截面直径，mm；h_s 为限位器的高度，mm。

测量结果为 3 个，试验结果取计算结果的算术平均值，取整数位。

(6) 耐介质特性的检测　O 形密封圈成品的耐介质特性主要通过耐液体试验进行，而 O 形密封圈的耐液体试验按 GB/T 1690—2006 标准的规定进行。该标准规定了通过测试橡胶在试验液体中试验前后的性能变化，评价液体对橡胶的作用，试验液体包括标准试验液体及类似的石油衍生物、有机溶剂、化学试剂等，包括客户专用介质。

① 试验设备

a. 通用试验装置：试验装置的材料不应与试验液体及试样发生反应，如不应使用铜类材料。选择合适的试验温度，使试验过程中液体的挥发最少及外部进入试验装置的空气最少。试验装置可使用带盖的玻璃容器，选择的试验温度应低于试验液体的沸点。如果试验温度接近液体沸点，建议使用带有回流冷凝器的玻璃装置或其他材质的试验装置以减少液体蒸发。试验装置的大小应保证试样在不发生任何变形的情况下完全浸入液体。用线或棒将试样吊入液体中，确保试样与试样之间、试样与试验装置壁之间不接触，试验装置中液体上部空气体积应尽可能小，试验液体的体积至少为试样总体积的 15 倍。

b. 天平：天平应精确到 1mg。

c. 老化箱：常规老化箱和试管老化箱。试管老化箱可以把试样一组一组地放在试管内，插入老化箱中，达到分组试验、互相不干扰的目的。

② 试验液体及条件　一般来说，试验液体应是产品实际使用液体。也有用矿物油和燃油进行测试的，但需注明液体的密度、折射率、黏度、苯胺点或芳香烃含量。采用商品油测试时，应附上液体完整的组成描述。有些试验液体会发生自身老化及可能与橡胶发生反应，使液体组成变化较大，并可使橡胶体积变化不稳定或液体有新成分生成。为确保试验液体在整个过程中组成不发生太大变化，应考虑补充液体的体积或定期更换新的试验液体。

试验液体的总体积应不少于试验总体积的 15 倍，应保证试样完全浸没在液面 15mm 以下为宜。试验液体只限使用一次，不同配方的试样不得同时在同一

容器中试验。

试验温度与时间等条件的选择可参考热空气老化性能检测中的条件，根据实际需要选择。

③ 试样　同上述恒定形变压缩永久变形试样和拉伸性能试验的要求一样。

④ 试验步骤　分组将已经测量的试样在试验前分别做好标记，浸入盛有试验液体的容器中，并将容器放入已达到所需温度的恒温箱或液体加热恒温装置中。在整个试验过程中，试样距容器壁不小于 5mm，距容器底部和液体表面不小于 10mm。如果橡胶密度小于液体密度，应加坠子将试样完全浸没在液体中。

试验结束后，从恒温箱或液体加热装置中取出试验容器，在标准实验室温度下调节 30min。或将取出试样快速放入一份已备好的新试验液体中，在标准试验温度下停放 10～30min。

将试样从试验液体中取出，除去试样表面的残留液体。对挥发性液体，用滤纸或不掉毛的织物迅速擦掉试样残留液体；对黏性非挥发性液体可用滤纸或不掉毛的织物擦掉试样表面的残留液体，也可迅速进入酒精或汽油等挥发性液体中迅速清洗，擦干。

对挥发性液体，试验应快速进行。将试样依次从液体中取出，擦干并迅速放入称量瓶中测量橡胶的体积变化与质量变化。

试样浸泡前后的拉伸性能试验参照拉伸应力应变性能检测部分的步骤进行。

⑤ 试验结果的计算与表示

a. 质量变化　在标准实验室温度下测量试样浸泡前后的质量，精确到 1mg。质量变化率按式(3-74) 计算：

$$\Delta m(\%)=\frac{m_3-m_1}{m_1}\times 100 \tag{3-74}$$

式中，Δm 为质量变化率，%；m_1 为浸泡前试样在空气中的质量，g；m_3 为浸泡后试样在空气中的质量，g。

b. 体积变化　对于非水溶性液体一般采用排水法测量。在标准实验室温度下，先测每个试样在空气中的质量 m_1，精确到 1mg，再测试样在蒸馏水中的质量 m_2，测试样在水中的质量时应排除试样上的气泡。体积变化率按式(3-75) 计算。

$$\Delta V(\%)=\frac{(m_3-m_4)-(m_1-m_2)}{m_1-m_2}\times 100 \tag{3-75}$$

式中，ΔV 为体积变化率，%；m_2 为浸泡前试样在水中的质量，g；m_4 为浸泡后试样在水中的质量，g；m_1 为浸泡前试样在空气中的质量，g；m_3 为浸泡后试样在空气中的质量，g。

质量变化率和体积变化率的试验结果取三个试样计算结果的算术平均值，保留 1 位小数。

c. 硬度变化按式(3-76) 计算：

$$\Delta H_2 = H_2 - H_0 \tag{3-76}$$

式中，ΔH_2 为试样浸泡液体后的硬度变化值，IRHD；H_0 为试样浸泡前的硬度，IRHD；H_2 为试样浸泡后的硬度，IRHD。

试验结果取三个试样试验结果中位数的整数位。

d. 拉伸强度变化率按公式(3-77) 计算：

$$\Delta T_2(\%) = \frac{T_2 - T_0}{T_0} \times 100 \tag{3-77}$$

式中，ΔT_2 为试样浸泡液体后的拉伸强度变化率，%；T_0 为浸泡前试样的拉伸强度，MPa；T_2 为浸泡后试样的拉伸强度，MPa。

e. 拉断伸长率变化率按式(3-78) 计算：

$$\Delta E_2(\%) = \frac{E_2 - E_0}{E_0} \times 100 \tag{3-78}$$

式中，ΔE_2 为试样浸泡液体后的拉断伸长率变化率，%；E_0 为浸泡前试样的拉断伸长率，%；E_2 为浸泡后试样的拉断伸长率，%。

拉伸强度变化率与拉断伸长率变化率取三个试样试验结果中位数的整数位。

(7) 耐腐蚀测试

① 试验装置和试验条件　试验装置由任何一种耐腐蚀的能够密封的具有合适工作尺寸的容器组成。一般采用实验室用的干燥器。试验夹具压板由 45# 钢制成，表面镀镍（厚 0.0002～0.004mm），表面粗糙度 Ra 为 0.16～0.25μm。尺寸应以能夹住试样且能置于试验容器中为宜。推荐的试验夹具及尺寸见图 3-85。

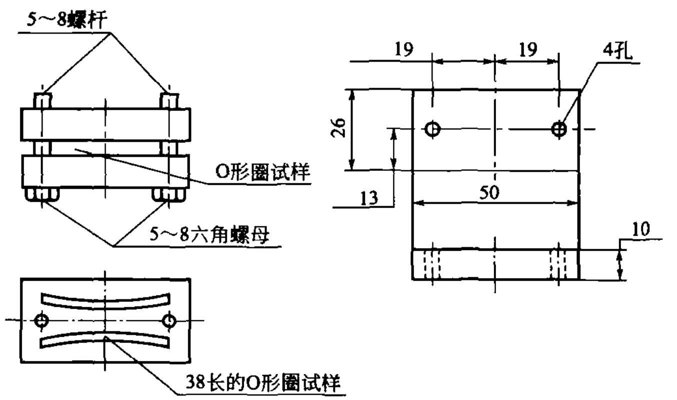


图 3-85　耐腐蚀试验夹具及尺寸（单位：mm）

将丙三醇-水溶液（15＋85，体积比）注入试验容器中，保持 100% 的相对湿度。混合液的深度至少宜在容器深度的 20% 以上。

② 试样　O 形圈标准试样的内径为 25mm±0.22mm，截面直径为 3.55mm±0.09mm，试样数量 2 个。试样也可以是其他规格 O 形圈或 O 形圈上切取的片段（如长度为 38mm 的片段），其结果不能与标准试样结果相比较。

③ 试验步骤

a. 用无水乙醇或其他的合适溶剂清洗试验板，并进行干燥。

b. 测量试样的轴向直径。

c. 取下干燥器盖，将试样和试验压板放入容器中不加盖停放 1h。

d. 将试样装入试验夹具中，施加压力使试样的轴向横截面直径产生 15%的变形，并保持这一变形。

e. 把组装好的夹具放在一块平板玻璃上，然后将玻璃板放入试验容器中的搁板上，盖好容器的盖子保持密封。

f. 将容器在 23℃±2℃的温度下保持 96h（也可以用别的试验温度，但应在试验报告中说明）。

g. 取出试样，用滤纸吸干试验板上的水渍，用肉眼观察试样在试验板上留下的痕迹。

h. 试验结果用无腐蚀、中等腐蚀（可见的浅色印痕）和严重腐蚀（深色斑纹或锈蚀斑纹）评定腐蚀等级。

(8) 收缩率的测定

① 试验仪器　工具显微镜。

② 试样　采用制造内径为 25mm±0.22mm、截面直径为 3.55mm±0.1mm O 形圈的合格模具制备试样，亦可采用其他尺寸的模具制备试样，试验模具应尽可能接近生产模具的截面尺寸，试样数量 3 个。

③ 试验步骤

a. 沿 O 形圈均匀分布的至少四个位置上，用工具显微镜测量内径和径向截面直径，分别取算术平均值。

b. 沿相应模具型腔均匀分布的至少四个位置上，用工具显微镜测量两半模具腔的内径和径向宽度，取两半模具型腔内径的平均值和径向宽度的平均值，分别作为型腔的内径和径向截面直径。

④ 试验结果的计算

a. 内径收缩率按式(3-79) 计算：

$$K_1(\%)=\frac{D_0-D}{D_0}\times 100 \tag{3-79}$$

式中，K_1 为 O 形圈内径收缩率，%；D_0 为模腔的内径，mm；D 为 O 形圈的内径，mm。

b. 截面直径收缩率按式(3-80) 计算：

$$K_2(\%)=\frac{d_0-d_3}{d_0}\times 100 \tag{3-80}$$

式中，K_2 为 O 形圈截面直径收缩率，%；d_0 为模腔的截面直径，mm；d_3 为 O 形圈的截面直径，mm。

⑤ 试验结果的表示　测量结果为 3 个，试验结果取计算结果的平均值，取

两位小数。

(9) 密度的检测 密度的检测采用 GB/T 533—2008 中的 A 法测定。

① 试验仪器 分析天平的感量为 0.001g；天平跨盘架；烧杯的容量为 250cm³。

② 试样 采用任意规格的 O 形圈或其片段，其质量应不少于 0.5g，如不足 0.5g 时，允许用质量总和达到 0.5g 以上的几个 O 形圈或其片段作试样，试样数量为 3 个。

③ 试验步骤 测量试样在空气中的质量；测量试样在蒸馏水中的质量。将适当长度的细丝一端系成挂钩挂在天平挂钩上，另一端系住样品，浸入水中，试样的底部与烧杯的距离约 25mm。浸入时，要消除附在试样表面的气泡。

当试样的密度小于 1g/cm³ 时，需挂一个坠子，把试样坠入水中称量。

④ 试验结果的计算 试样在试验温度下的密度按式(3-81) 计算：

$$\rho_R = \frac{m_1}{m_1 - m_2}\rho_0 \tag{3-81}$$

使用坠子时，按式(3-82) 计算：

$$\rho_R = \frac{m_1}{m_1 + m_5 - m_6}\rho_0 \tag{3-82}$$

式中，ρ_R 为试样的密度，g/cm³；m_1 为试样在空气中的质量，g；m_2 为试样在水中的质量，g；m_5 为坠子在水中的质量，g；m_6 为试样和坠子在水中的质量，g；ρ_0 为蒸馏水在试验温度下的密度，g/cm³。

测量结果为 3 个，试验结果取计算结果的中位数，取两位小数。

(10) 低温性能的检测

① 试验仪器 采用 GB/T 7758—2002 中规定的试验仪器。

② 试样 试样应为截面直径为 1.5～3.8mm 的 O 形圈，或是从 O 形圈上裁取的直线试样，其长度应足以保证夹持器两端夹持住试样，试样数量 3 个。

③ 试验步骤 冷却槽装入足够冷却介质，冷却至－70℃和－73℃，并平衡。把试样装在试样架上，在标准试验室温度下，将初始长度拉伸到 50%的变形值并将其固定在试样架的该位置上。试样架放入冷却槽恒温保持 10～12min，松开上夹具的锁定装置，让试样自由回缩。以 1℃/min 的速率使液体升温。在最低温度时，读取第一个读数，然后每隔 2min 读取一次实际温度和回缩长度或回缩率，直到回缩率达到 75%为止。

④ 试验结果的表示 应按 GB/T 7758—2002 的规定以回缩率 r 表示，分别计算出回缩值为 10%、30%、50%、70%对应的温度 TR10、TR30、TR50 、TR70，取 3 个试样测定值的平均值。

(11) 压缩应力松弛的检测 按照 GB/T 1685—2008 的规定检测。

① 试验仪器 使用仪器包括压缩装置、压缩力测量装置、恒温箱、试验容器、温度测量装置、测厚计等。其精度要求等见 GB/T 1685—2008。

② 试样　整个O形橡胶密封圈，或是从O形圈上裁取的直线试样，试样数量为3个。

③ 试验步骤　测量试样尺寸后，调节试样；选择试验温度、试验周期及试验液体，使压缩装置和试验环境处于试验温度中；试样或压缩装置润滑处理，在GB/T 2941规定的试验温度下调节试样；压缩试样到规定的形变量（如25%、15%等），并在测试时间内保持压缩量；压缩30min±1min后，测量作用力并精确到测量值的1%；到规定时间后，在试验温度下重复测量所有作用力。

④ 试验结果的表示　在规定的试验时间t之后的压缩应力松弛$R(t)$以初始作用力的百分数表示，按式(3-83)计算：

$$R(t)(\%)=\frac{F_0-F_t}{F_0}\times 100 \qquad (3\text{-}83)$$

式中，F_0为30min之后测量的初始作用力，N；F_t为当达到规定的试验时间t之后测量的作用力，N。

试验结果取三个数的中值，试样的各个测量值与中值的偏差应在10%之内。

(12) 其他性能的检验　根据产品应用条件的具体要求，不同厂家或者用户还可以对成品的阻燃性、电性能、摩擦磨损特性等性能进行分析检测。非O形圈的橡胶密封圈，可以采取在成品上裁取合适的试样进行相关的检测，但其测试结果与标准试样不能比较。

(13) 检验规则　橡胶密封圈材料性能的出厂检验主要检验硬度、拉伸强度、拉断伸长率、压缩永久变形。当出现下列情况之一时，则要进行产品标准规定的全项检验：

① 产品转厂生产或新产品定型鉴定时；

② 正式生产后，结构、材料、工艺等有较大改变可能影响产品性能时；

③ 正常生产的周期检验；

④ 产品停产三个月以上，恢复生产时；

⑤ 出厂检验与上次型式检验有较大差异时。

3.8.2.3 密封圈成品基本性能的分析测试

橡胶密封圈的基本性能测试主要用于密封圈结构选型、设计、生产及使用厂家的抽样试验等。分为如下三类。

① 成品功能性试验：如O形密封圈成品需测定压缩应力松弛，油封需采用油封径向力测定仪和油封唇口张力测定仪、扭矩测定仪、成品电性能测试仪等测定油封的各种成品性能。

② 成品模拟使用工况的寿命试验，包括各种密封圈的台架试验，如液压往复试验台、摆动试验台、脉冲试验台、旋转试验台、成品屈挠试验台。

③ 实际装机试验，主要是密封件使用厂家自主进行的试验。有新产品投产前装机试验，密封圈来料的抽样试验等。

本节主要对旋转轴唇形密封圈和往复运动密封圈两大类产品的使用性能检测

做简单介绍。

(1) 旋转轴唇形密封圈的基本性能测试

① 唇口接触宽度 旋转轴唇形密封圈的唇口接触宽度是指油封安装在轴上之后，密封圈唇口尖端与轴接触面的宽度。旋转轴唇形密封圈的接触宽度影响油封的唇下温升和摩擦扭矩。

测量仪器：旋转轴唇形密封圈唇口接触宽度测定仪。

测量原理：通过投影的形式并借助目镜内的横坐标线和千分表读出唇口接触宽度值。

测量值：唇口接触宽度在 0.25～0.5mm 的旋转轴唇形密封圈，密封性和耐久性较好；小于 0.25mm 的旋转轴唇形密封圈，初始漏油；大于 0.5mm 的旋转轴唇形密封圈，磨损严重，耐久性差。

② 径向力 旋转轴唇形密封圈径向力是控制密封圈质量的重要指标，是指密封圈装在轴上时，唇口对轴所产生的抱紧力，这个力等于唇口的预张力、弹簧的箍紧力和密封介质的附加径向力的总和。径向力的测定，用于指导旋转轴唇形密封圈的结构、胶料配方的设计和质量的控制。

测量仪器：油封径向力测量仪。旋转轴唇形密封圈径向力的测量按测量装置的结构形式大致可分为三种：整轴式、滑销式和半轴式。目前，半轴式是采用较为普遍的一种。

对径向力的控制指标见表 3-21。

表 3-21 旋转轴唇形密封圈径向力的控制指标

轴径/mm	总径向力/kgf		单位周长径向力/(gf/cm)	
	最低	最高	最低	最高
40	1.6	3.2	121	242
60	1.7	3.1	90.2	196.3
80	2.8	5.8	111.5	230.9
100	3.1	6.6	98.7	207

注：1kgf=9.8N。

有的厂家提出低速旋转轴唇形密封圈（小于 4m/s）的径向力为 150～220gf/cm，高速旋转轴唇形密封圈（4～5m/s）的径向力为 95～130gf/cm。

③ 摩擦扭矩 旋转轴唇形密封圈在使用过程中，由于轴的高速旋转使轴与密封圈唇口产生了摩擦力，这个摩擦力与力臂的乘积称之为摩擦扭矩。摩擦扭矩是旋转轴唇形密封圈的一种重要的特性参数，它是密封圈使用过程中综合性能的表现。摩擦扭矩反映唇口的摩擦情况，综合了径向力的大小、唇下温升情况和唇口的接触宽度的适宜性。

测量设备：旋转轴唇形密封圈的摩擦扭矩测量仪。旋转轴唇形密封圈摩擦扭矩的测量设备一般有立式和卧式两种，以卧式居多。这些测量设备都是借助于外加负荷将密封圈产生的摩擦扭矩进行平衡，然后通过机械的方法或电测方法测出

与之平衡的外加扭矩，就是旋转轴唇形密封圈的摩擦扭矩。

日本荒井公司的不同结构旋转轴唇形密封圈的摩擦扭矩与轴径的关系见图3-86和图3-87。用日本荒井的摩擦扭矩测定仪测定内径55mm和50mm的双唇口油封（转速1000r/min，介质是20#机油），摩擦扭矩在18～22N·m之间密封性较好。

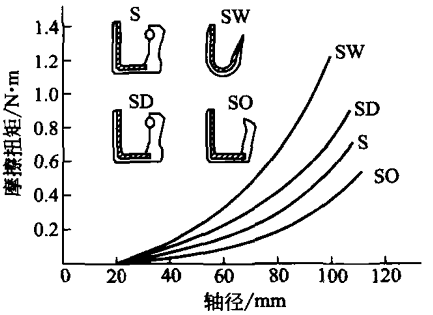


图3-86 旋转轴唇形密封圈摩擦扭矩与轴径的关系

（油温50℃，轴转速3000r/min）

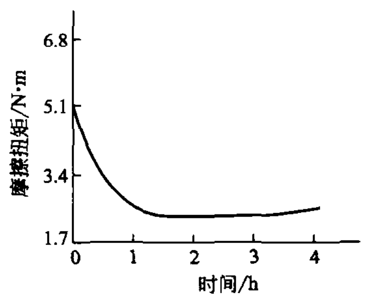


图3-87 GacoM Ⅰ形旋轴唇形密封圈的摩擦扭矩

（NBR油封，轴直径75mm，转速100r/min）

摩擦扭矩的测量对质量的控制是有重要意义的，可用于指导唇口结构设计和生产在线检测。

④ 唇口摩擦温度 旋转轴唇形密封圈在使用过程中，由于轴的高速旋转，轴与唇口相对摩擦产生比较高的温度，这会加速唇口材料的老化，降低密封圈的使用寿命。旋转轴唇形密封圈唇口摩擦温度反映密封圈的自润滑性和摩擦扭矩，这与橡胶材质、唇口过盈量和轴的转速有密切关系，它的测量可为旋转轴唇形密封圈的结构设计和配方设计提供参考。为此，测量唇口的摩擦温度对于正确选择旋转轴唇形密封圈结构和材质以及提高密封圈的使用寿命都是十分重要的。

测量设备：油封唇口温度测定仪。关于旋转轴唇形密封圈唇口温度的测量方法一般是用热电偶进行测量。通常有两种方法：一种是在唇口上打孔埋入热电偶；另一种是在唇口与轴接触部位的轴上打孔埋入热电偶，见图3-88和图3-89。在唇口上打孔一般是采用冷冻的方法，趁低温橡胶发硬时打孔将热电偶线埋入，再用环氧树脂或胶黏剂粘接牢即可。此种方法冷冻较困难，温度测量有误差，因而很少采用。在轴上打孔埋入热电偶也需要焊死磨平，埋入的形式可参考图3-90。

在温度测量过程中，前一种方法的热电偶线是固定不动的，后一种方法热电偶线是跟随轴同步旋转。为了将热电偶线的另一端能够连接在静止的仪表上将温度信号显示记录下来，必须装配一个由旋转到静止的传导过渡装置，一般是用电刷、滑环或集流环等，但是这些方法用于油封唇口温度测量都存在一些缺点，给温度测量带来一定的困难。针对以上问题，国内研制成功用遥测技术测量唇口温

度装置，效果很好。它的工作原理可见图 3-91。类似的基本原理还应用于其他类似温度测量中。

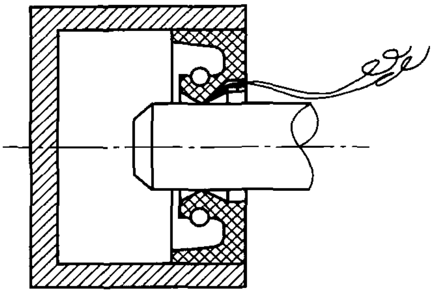


图 3-88 唇口打孔埋设热电偶

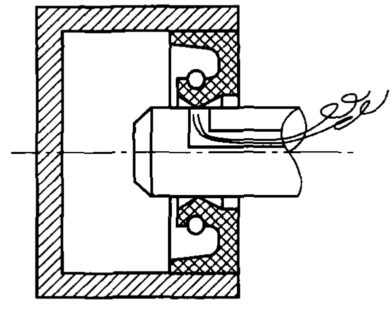


图 3-89 轴上开孔埋设热电偶

由传感器将温度信号转换成电压信号输入发射机的输入端，由线性放大器将微弱的电压信号放大后输入压控振荡器，经电压/频率（V/f）转换后的频率信号通过射随，再由发射天线发射出去，然后由接收天线接收到的频率信号通过射随变成低阻，再送到接收机本体，经过两级放大和单稳整形，使信号变成等幅等宽的矩形脉冲，送到鉴频器还原成电压信号，再经过放大后输入电表，显示或记录下来。利用遥测装置测量旋转轴唇形密封圈唇口的摩擦温度测量精度高，测量数据可靠，并可记录出唇口摩擦温升的全过程，是测量旋转轴唇形密封圈唇口摩擦温度的一种较理想的方法。

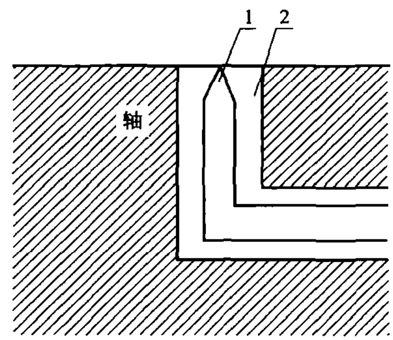


图 3-90 热电偶埋入结构

1—热电偶；2—绝缘材料

⑤ 油封弹簧张力　弹簧的径向力是组成油封径向力的一个部分，它是一个

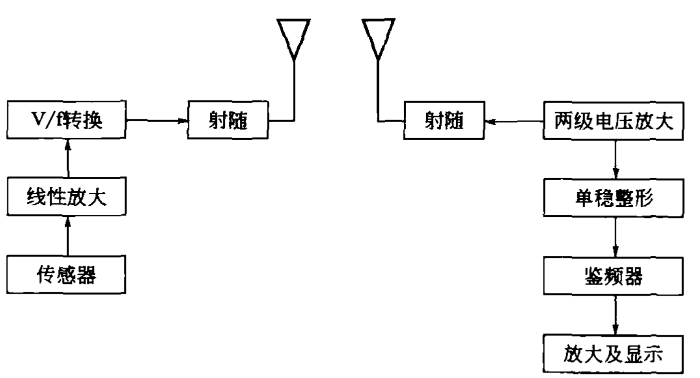


图 3-91 遥测装置工作原理

很重要的密封参数。弹簧的径向力一般是通过选择适宜的弹簧张力予以保证。弹簧的张力是弹簧拉伸一定长度时的定伸力，一般是采用定型的弹簧拉力试验机进行测量，它可以将弹簧拉伸各种长度测出各种长度下的张力绘出应力-应变曲线，在这条曲线上找出不同伸长的张力值。另外，弹簧的张力也可以用实测的弹簧径向力进行换算，分别按式(3-84）和式(3-85）计算：

$$P_m = 2\pi P_c \tag{3-84}$$

$$P_c = \frac{P_m}{2\pi} \tag{3-85}$$

式中，P_m 为弹簧全周径向力，N；P_c 为弹簧张力，N。

当在全周径向力用轴单位长度所受的力 q 表示时，公式(3-85）又可以变化为式(3-86)：

$$P_c = \frac{q\pi D_n}{2\pi} = \frac{qD_n}{2} \tag{3-86}$$

式中，D_n 为轴径，mm；q 为轴单位周长径向力，N/cm。

用式(3-86）可以通过弹簧张力计算出全周径向力，也可通过弹簧全周径向力算出弹簧张力。

(2）往复运动密封圈的基本性能检测

① 压缩应力松弛　压缩应力松弛是橡胶密封圈在一定的压缩应力作用下其性能变化的特征。

测量设备：压缩应力松弛仪。目前市面上有常温的、高低温恒温的或者两者兼备的应力松弛仪，各厂家和用户根据自己的需要选型购置。

路卡斯压缩应力松弛仪，主要用于测量一般橡胶件和 O 形圈密封力的变化及长期压缩应力松弛。路卡斯应力松弛仪备有小高温箱和低温箱，可用于－60～250℃较宽温度范围的测量。还备有不锈钢的密封罐，用于耐介质的性能测量。测量应力量程为 0～250N，灵敏度为 0.01N。测量橡胶 O 形密封圈最大断面直径为 5.5mm，最大 O 形密封圈外径为 25mm，最小内径为 9mm。测量仪器还备有专用夹具，不同压缩率可用不同厚度的滑规块作为限制器，滑规块的厚度等于试样件的厚度减去预订的压缩量。测量数据可由天平砝码中直接读数。

应力松弛率及应力松弛系数分别按式(3-87)、式(3-88）计算：

$$\eta(\%) = \frac{f_t - f_0}{f_0} \times 100 \tag{3-87}$$

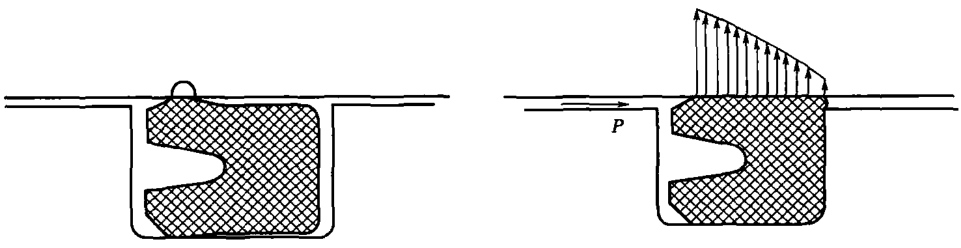
式中，η 为应力松弛率，%；f_0 为试样老化前的压缩应力，N；f_t 为试样老化后的压缩应力，N。

$$k(\%) = \frac{f_t}{f_0} \tag{3-88}$$

式中，k 为应力松弛系数。

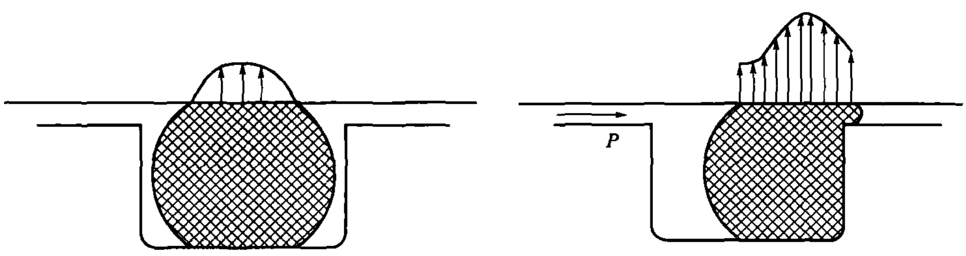
② 接触压力分布　往复运动使用的 O 形密封圈、Y 形密封圈、U 形密封圈、V 形密封圈等密封制品安装在轴上后对轴产生一个径向压力，这个径向压

力等于密封圈本身对轴的过盈量而产生的力和密封的流体压力附加在密封圈上的力的总和。由于往复运动密封圈的断面形状不同，造成密封圈的接触面上轴向各部位对轴的压力大小也不同，如图 3-92 和图 3-93 所示。



(a) Y形圈静态应力分布　　(b) Y形圈动态应力分布

图 3-92　Y 形密封圈接触压力分布



(a) O形圈静态应力分布　　(b) O形圈动态应力分布

图 3-93　O 形密封圈接触压力分布

密封圈轴向各部位对轴的压力大小称之为接触压力分布，是往复运动密封圈的一项重要技术参数，接触压力分布的合理性直接影响到往复运动密封圈的密封性能和工作寿命。

接触压力分布有静态和动态两种。动态接触压力分布是在工作状态下测量，它与静态接触压力分布有较大的差异，因为往复运动密封圈在做往复运动时有两个方向的运动，即 P 冲程（轴向大气侧运动）和 M 冲程（轴向液压侧运动）；而静态接触压力分布特性是在静态下测量，测出的图形只相当于动态 P 冲程的特性，而得不出 M 冲程的分布图形。另外，往复运动密封圈由于受到初始过盈力、工作压力以及受工作压力后使密封圈运动中又增加了切向力的作用，这也造成了接触压力分布的变化。所以测量动态接触压力分布比测量静态的更有实际意义。

密封圈接触压力的测量一般采用感压纸或压电式压力传感器，传感接触面之间的压力，通过有限元的分析方法获得较为接近真实的接触压力分布图。往复运动密封圈的接触压力分布一般用装有接触应力分布测量系统的装置进行检测，可以测试分析静态以及动态时的接触压力分布情况。

③ **摩擦力**　摩擦力是影响往复运动密封圈的密封性能和工作寿命的重要技

术指标。测量往复运动密封圈摩擦力的试验机一般有立式和卧式两种，以卧式居多。这种试验机可测量O形、矩形、Y形、U形等密封圈的摩擦力。

3.8.2.4 密封圈成品寿命与泄漏的分析测试

密封圈的实际可靠性（性能和质量的好坏）必须通过一定的试验验证，才可以判定其是否达到要求。因此，可靠性试验方法的设计和试验结果的分析与处理，在可靠性技术中占有重要地位。可靠性试验的主要方式是对产品进行寿命试验。因寿命试验是破坏性试验，所以一般采取抽样试验。橡胶密封圈的密封性能和使用寿命试验有两种方法：一种是实际装机使用试验（现场寿命试验）；另一种是在实验室里进行模拟台架试验（模拟寿命试验）。

装机试验的结果对分析和判定产品的使用寿命最具有可靠性。密封圈的使用寿命往往比较长，实际装机试验耗费时间较长、费用较高，一般采用截尾寿命试验（试验到部分失效就停止试验）来缓和。但对于高可靠性的产品，如果采用实际装机寿命试验方法来评估产品的寿命特征，即使是截尾寿命试验也需要耗费很长的时间，甚至还来不及做完寿命试验，该产品就会因为性能落后而被淘汰。因此加速寿命试验受到了人们的重视。台架模拟试验属于加速寿命试验，它可以根据产品的失效机理，通过提高应力水平等方法，使密封圈的失效过程加速，从而在较短的时间内观察、分析和比较密封圈的质量和工作寿命情况。

密封圈寿命试验的实施注意以下要点。

① 明确寿命试验的目的　产品寿命试验是为了确定产品的寿命分布，得到产品的各种可靠性数量特征（如失效率、平均寿命等），还是通过寿命试验来判断某批产品是否符合可靠性要求，不同的试验目的采用不同的统计分析方法。

② 明确失效形式和参数的测定　即分析可能发生失效的机理以及选择参数来判断被试验产品的可靠性。密封圈一般以泄漏量来衡量。

③ 确定试验条件　选择试验条件时，要注意选择对于密封圈产品失效机理的发展有促进作用的试验条件，且这些条件所激发的失效机理要与使用状态的失效机理相同。

④ 抽样方法与抽取数量　按照试验目的确定抽样方案。

⑤ 试验过程控制　为使分析结果精确，应在整个试验过程之中进行自动检测或连续测试。但由于技术和费用等问题，一般采用间断测试。测试间隔的选择以能控制产品失效的时间、减少测试的次数和工作量为基本原则。

⑥ 试验结果分析与处理　通过对故障原因的分析，判断故障的寿命分布，估计产品的失效率和平均寿命。一般采用失效模式与影响分析的方法进行分析，也可以采用原因-后果的分析方法进行分析。

不同的橡胶密封圈的寿命试验方法有所不同，下面简单介绍旋转轴唇形密封圈和往复运动密封圈的寿命试验方法。

(1) 旋转轴唇形密封圈的寿命测试　旋转轴唇形密封圈的密封性能和使用寿命试验方法有实际装机使用试验和模拟台架试验两种，这里介绍模拟台架试验

方法。

旋转轴唇形密封圈的台架试验可根据产品的实际使用条件规定台架的试验条件，如温度、旋转速度、压力、时间等。它可以规定泄漏标准，观察和考核密封圈的工作寿命时间。超过规定的泄漏标准时的运行时间即为该旋转轴唇形密封圈的工作寿命时间。还可以规定运转时间观察和考核旋转轴唇形密封圈的泄漏情况。台架试验方法规定了运转、停止或不同工况的循环时间。GB/T 13871.4—2007 规定运转 20h（其中正常温度 14h，最高温度 6h）、停机 4h 为一个试验周期，如此循环，总试验时间为 240h。也有采用其他运转方式的。在同样的试验条件下，停机和启动次数越多，条件越苛刻。关于油封台架试验的泄漏标准，各生产厂家都有一些规定，举例见表 3-22。

表 3-22 油封的泄漏试验

国别	资料来源	允许泄漏量	运转方法
国际标准	ISO-DP6194-4	6 油封不允许超过 12g/240h；任意一个油封不允许超过 3g/240h	24h 为一个周期，共运转 10 个周期，每个周期运转 20h，停机 4h
美国	MIL-S-45005A	不允许超过 0.5mL/24h；停机时不允许泄漏	20h，停机 4h，其中 14h 为一般工作温度，6h 为最高工作温度，总试验时间为 240h
日本	基珀公司	不允许超过 0.03cm³/h	运转 20h，停机 4h，循环，总试验时间为 240h
中国	GB/T 13871.4—2007	6 油封均不应有可见的泄漏	运转 20h，停机 4h，循环，总试验时间为 240h

油封寿命试验机：试验机更换机械部件可试验多种规格的油封，轴速可以调节，油温能够自动控制，可以测量泄漏量。以上测试参考标准 GB/T 13871.4—2007。

(2) 往复运动密封圈的寿命测试 寿命试验机试验属模拟性的，但是它非常接近实际使用条件。由于液压技术的发展，不少往复运动寿命试验机采用了液压传动。往复运动密封制品可根据实际使用条件规定不同的试验条件，进行寿命和泄漏试验。试验结果可用往复次数表示，漏油量可用 g/h 表示。

3.8.3 密封圈成品的分析测试仪器设备

密封圈成品的材料性能分析测试需要借助许多测量仪器设备，如成品材料的硬度测试用微型硬度计进行，拉伸应力应变性能用电子拉力机或者万能试验机进行测试，密度用电子密度仪或者分析天平测试，低温脆性温度用脆性温度仪测试等。对这些橡胶制品通用检测仪器不再赘述。本章节仅介绍密封圈专用检测仪器。

3.8.3.1 密封圈成品外观尺寸分析测试仪器设备

密封圈的外观检测多数采用目测的方式。显微镜是多数厂家用来检测密封圈

外观的辅助工具。

密封圈的尺寸测量工具有很多种，用于不同类型尺寸及不同精度要求时的测量。卡尺、测厚仪用于产品高度或者宽度、厚度的测量，卡尺、锥形棒、SM 柔性尺、π 尺等用于密封圈内外径的测量等。锥形棒用于 ϕ45mm 以下小规格 O 形密封圈直径的测量。每种规格的 O 形密封圈各用一个标准的锥形棒。SM 柔性尺，可适用于 ϕ55～380mm 橡胶 O 形圈内外径尺寸的测量。大规格 O 形密封圈直径的测量必须使用专用工具，如回转测长仪。我国的回转测长仪可用于测量 ϕ45～500mm 直径的大规格 O 形密封圈，测量精度 0.02mm。

目前，较为普遍推荐使用的外观尺寸分析测试设备为投影仪和影像仪两大类仪器。这两种仪器科技含量较高，操作方便并能实现自动化，提高生产效率及检验的准确度。下面分别介绍两种仪器的作用原理。

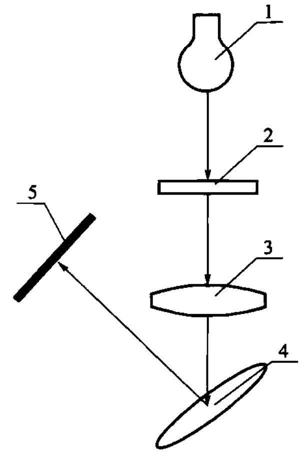


图 3-94 投影仪原理
1—光源；2—透明载物台；3—放大镜；4—折射镜；5—毛玻璃

(1) 投影仪 投影仪是根据不同放大倍数镜头将产品或预先切好的产品断面进行放大投影，再进行测量。其简单的投影原理见图 3-94。测量方法是：首先切割被测产品的断面，断面切割厚度应越薄越好；然后将断面放在透明的载物台上，选取一定放大倍数的镜头装好，打开光源，被测产品断面经过放大后再经折射，产品断面几何形状将显示在显影屏上，然后再测量即可。用投影仪测量产品断面几何尺寸比较真实精确，适用方便，这种测量设备可测出各种密封圈的断面形状及尺寸。

(2) 影像仪 近年来，机器视觉在工业中多用于检测控制方面，如提高生产效率、可控制生产过程中的产品质量、采集产品数据等。密封圈检测设备也开始采用非接触的光学检测方式，可以快速、准确地检测出尺寸、表面缺陷及毛边等，取代传统的检验工具，用来高效率地检验及分拣橡胶密封制品。影像仪（也有称密封圈检测机）就是基于机器视觉原理系统而开发出来的、用于密封圈的外观缺陷及尺寸检测的仪器。

机器视觉系统主要有图像采集、图像处理、结果输出 3 部分。机器视觉的重要基础和核心技术是图像处理技术。图像处理技术主要包括：图像预处理技术、感兴趣区域提取、二值化分割技术、边缘提取技术等。其中以边缘提取技术较为广泛介绍，其实际上是图像分割的一种技术，通过 Canny 算子，能够较好地解决检测精度与抗噪声能力间的矛盾。采用 Canny 算子进行边缘提取，结果如图 3-95、图 3-96所示。

影像仪基于机器视觉原理系统的测试原理、算法和判断方法：密封圈内外圈

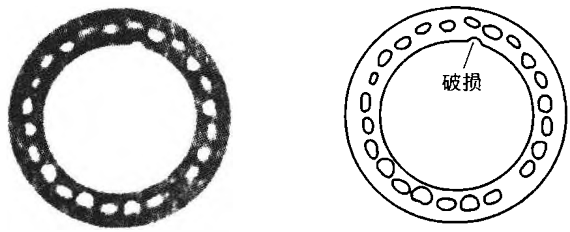
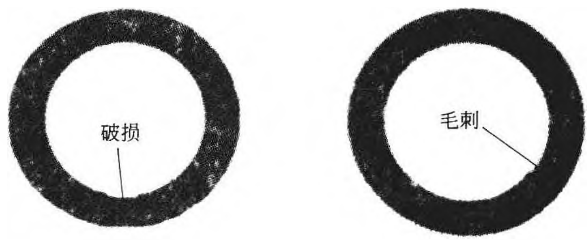


图 3-95　Canny 检测算子处理结果



(a) 破损　　(b) 毛刺

图 3-96　密封圈缺陷

上的破损和毛刺缺陷，是通过利用最小二乘法拟合出轴承密封圈内圈的圆心（x_0，y_0）和其半径 r_0，遍历圆上所有的点（x_i，y_i），按式(3-89) 求出点（x_i，y_i）与圆心（x_0，y_0）的距离。

$$d_i=\sqrt{(x_0-x_i)^2+(y_0-y_i)^2} \tag{3-89}$$

先设定一个长度域值 T，当 $|r_0-d_i|>T$，则判断点（x_i，y_i）不在圆上；当这些点（x_i，y_i）满足一定的条件时，表示密封圈不合格。

3.8.3.2　密封圈成品基本性能的分析测试仪器设备

(1) 旋转轴唇形密封圈唇口接触宽度测定仪　旋转轴唇形密封圈的唇口接触宽度一般是用专门的旋转轴唇形密封圈唇口接触宽度测定仪进行测量的，其结构如图 3-97 所示。这是一种特别的显微镜，其构造是目镜与物镜呈 L 形装配，被测密封圈需安装在空心透明的有机玻璃上，放在可旋转和升降的平台上，将物镜从透明轴内部对准油封唇口接触部位，唇口接触宽度就可以通过物镜再由棱镜折射到目镜上去，即可看到唇部与轴接触状况是一条黑色的接触带。然后移开升降平台并借助目镜内的横坐标线和千分表读出唇口接触宽度值。

(2) 旋转轴唇形密封圈径向力测定装置　半轴式径向力测定装置是将测量轴分割为两半，其中一半轴是固定的，另一半轴是可动的。两半轴的分割间隙为 2mm。为了减小可动半轴在移动时的摩擦阻力，可放置适当的减摩滚轴或滚珠使其灵活移动。测量时把油封套在两半轴上，然后将可动半轴外推，当推到两半轴构成整圆标准轴时，此刻测出的油封唇对轴的压力值就是油封的径向力数值。

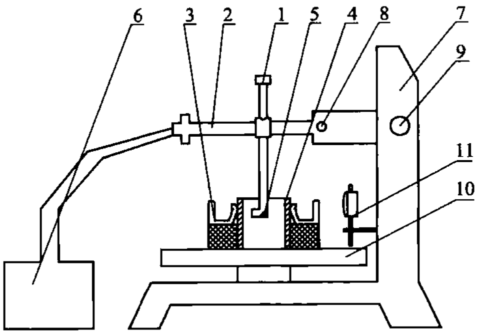


图 3-97 唇口接触宽度测量仪

1—显微镜；2—照明装置；3—被测密封件；4—透明轴；5—棱镜；6—变压器；7—机架；8—前后移动把手；9—上下移动把手；10—旋转平台；11—千分表

油封径向力可以换算，全周径向力按式(3-90)计算，单位周长径向力按式(3-91)计算。

$$P_r=\pi P=\pi(P_0-F_0) \quad (3\text{-}90)$$

式中，P_r 为油封全周径向力，N；P_0 为测量平均值，N；F_0 为空载阻力，N；P 为活动半轴的推力，N。

$$Q=\frac{P}{D} \quad (3\text{-}91)$$

式中，Q 为油封单位周长径向力，N/cm；P 为活动半轴的推力，N；D 为轴径，cm。

(3) 旋转轴唇形密封圈的摩擦扭矩测量仪 旋转轴唇形密封圈的摩擦扭矩的测量设备一般有立式和卧式两种，以卧式居多。这些测量设备都是借助于外加负荷将油封产生的摩擦扭矩进行平衡，然后通过机械的方法或电测方法测出与之平衡的外加扭矩，就是油封的摩擦扭矩。在测量方法上又有杠杆上加砝码、弹簧秤法、应变电测法三种，其中以应变电测法比较先进，测量精度高，并可自动记录出摩擦扭矩的全过程。关于应变电测法的测量机构可参见图 3-98。

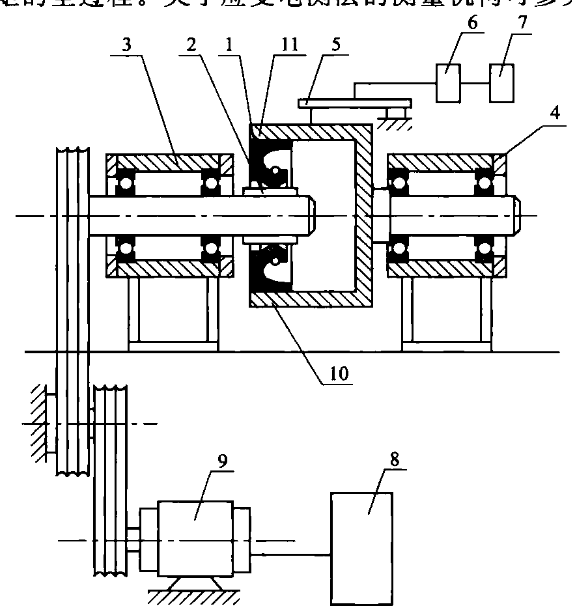


图 3-98 摩擦扭矩试验机

1—试验油封；2—试验轴套；3—前轴承座；4—后轴承座；5—应变传感器；6—稳压电源；7—自动平衡记录仪；8—可控硅装置；9—电机；10—油箱；11—油封座

图3-98为YM-2型油封摩擦扭矩试验机。它是用可控硅控制直流电机变化，进而控制试验机主轴的速度。可在0～5000r/min之间无级变化。主轴由前轴承座支撑。摩擦扭矩的测量是用应变传感器将被测油封产生的摩擦扭矩信号传递，通过稳压电源再由自动平衡记录仪连续记录下来。油箱内的介质温度可以调节并自动控制。测力传感器应预先标定作出应力应变曲线，用测得的摩擦扭矩曲线按预先标定值经过换算得出油封运动过程中各点的摩擦扭矩值。

除了上述三种测量方法外还可以用扭矩传感器进行油封摩擦扭矩的测量。这种扭矩传感器属于非接触式，它的工作原理是由装在扭矩杆上的外齿轮和装在套筒内的内齿轮分别转动，在两段线圈内感应出电势，以测量出由扭力杆扭转产生的相位差来测量出摩擦扭矩。这种扭矩传感器一般是与数字式转矩测量仪配合使用的。

(4) 往复运动密封圈接触压力分布测试装置 图3-99是动态接触压力分布测量装置的一种结构。该测量装置是在缸壁上打一个小孔，孔内装配一个滑动灵活的探针，探针的一端与贴有应变片的应变梁相接触，另一端伸向缸内并与油缸壁面相平。当被测密封圈做往复运动时，密封圈经过探针，由于密封圈各部位接触压力的不同，作用在探针上的压力也不同，使探针外端对应变梁的作用力不同，并使应变梁发生不同的变形，由于应变梁变形不同，产生的电信号大小也不同。这些电信号通过电阻应变仪的放大再输入光电示波器，由紫外线感光纸将信号记录下来，即可得出动态接触压力分布的波形。

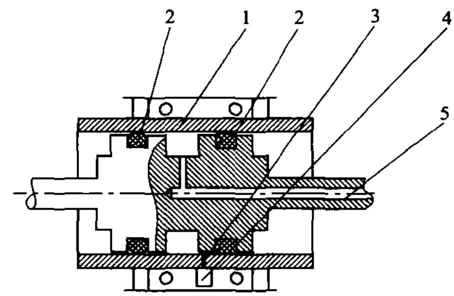


图3-99 动态接触压力分布测量装置
1—油缸；2—被测试样；3—探针；4—应变梁；5—活塞轴

(5) 往复运动密封圈摩擦力试验机 图3-100为往复运动密封圈摩擦力试验机。该试验机是用液压传动系统带动试验缸进行往复运动的，最大行程为250mm、往复速度为0～15m/s，往复频率为5～30次/min，最高试验压力为15MPa。更换油缸和试验轴可测量多种规格的密封制品。摩擦力的测量是靠固定在试验轴一端的应变梁的变形产生的电信号输入记录仪将摩擦力波形记录下来。

3.8.3.3 密封圈成品寿命的分析测试仪器设备

(1) 旋转轴唇形密封圈寿命试验机 油封寿命试验机按其结构形式可分为单头和双头两种，见图3-101和图3-102。目前双头已逐步占据市场，这些试验机更换机械部件可试验多种规格的油封，轴速可以调节，油温能够自动控制，可以测量泄漏量。关于泄漏量的测量是将泄漏出的介质集中流入定重的容器里用天平称量即可。引进先进的感应系统，通过PLC编程计量，可进一步实现自动化。

(2) 往复运动密封圈寿命试验机 很多公司往往会根据需要设计往复运动密

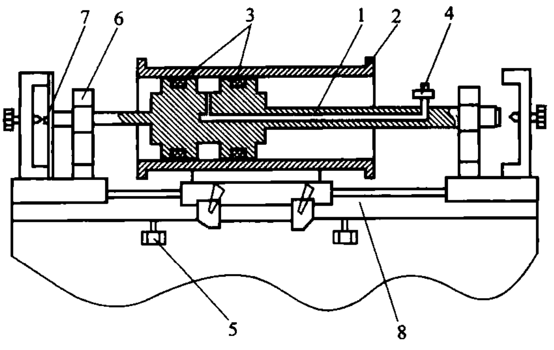


图 3-100 RS-1 型往复密封圈摩擦力试验机

1—试验轴；2—试验油缸；3—试验密封圈；4—油压嘴；5—行程开关；6—滑动轴承；7—测力应变梁；8—滑轨

封圈的寿命试验机，也可以根据实际情况设定温度及压力等条件，进行接近实际工况的模拟寿命试验或者加速老化寿命试验。图 3-103 与图 3-104 分别是往复运动试验机的一般原理和控制系统硬件组成。

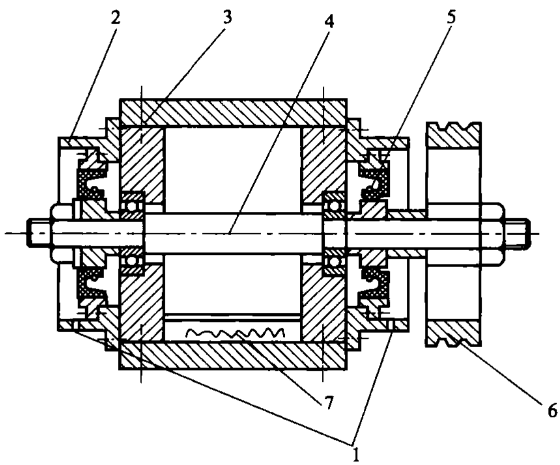


图 3-101 双头油封寿命试验机结构

1—漏油口；2—油封座；3—油箱；4—主轴；5—油封装置；6—皮带轮；7—电炉丝

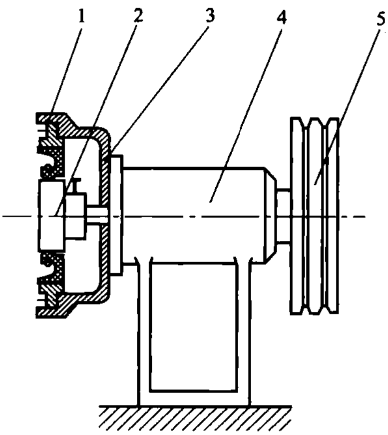


图 3-102 单头油封寿命试验机

1—试验油封；2—试验轴套；3—油箱；4—轴承座；5—皮带轮

该系统采用曲柄连杆机构，把电机的旋转运动转换为活塞的直线往复运动，带动活塞在规定压力和温度下做直线往复运动。在杆件连接处，放置一个接近开关。电机每旋转一圈，接近开关就向 PLC 输送一个脉冲信号。通过对 PLC 编程，其内部高速计数器可以对活塞的循环次数准确记数。同时，可以在恒温箱内放置一个温度继电器，用来监控恒温箱的温度，在和蓄能器连接的通道放置一个

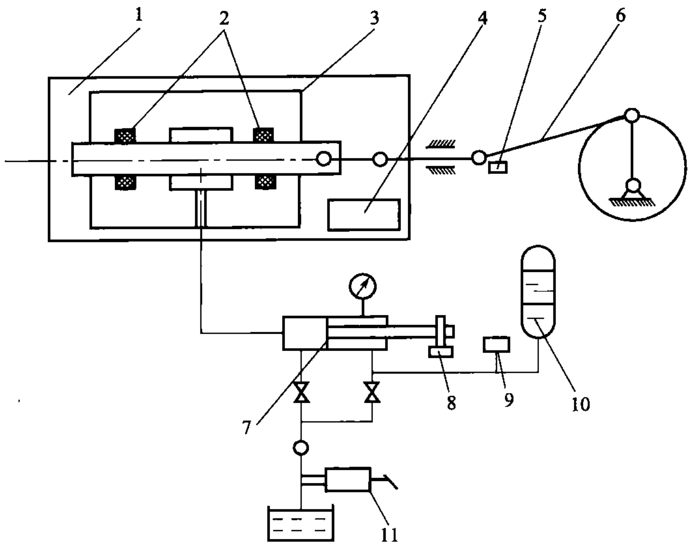


图 3-103 往复运动密封圈寿命试验机原理

1—恒温箱；2—密封圈试样；3—密封体；4—温度继电器；5—接近开关；6—曲柄连杆机构；
7—液压缸；8—光栅尺；9—压力继电器；10—蓄能器；11—手动油泵

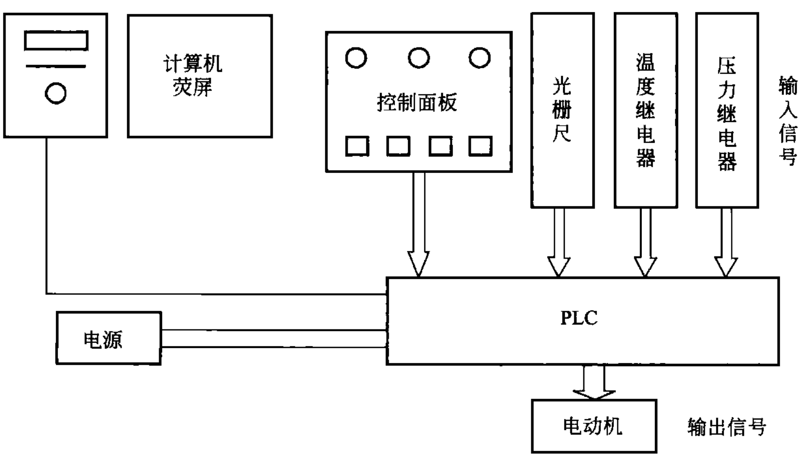


图 3-104 往复运动密封圈寿命试验机控制系统硬件的组成

压力继电器，用来监控液压系统的压力。当温度或压力值超出规定范围时，系统自动报警，并停止电机运行，检测过程中止。液压活塞右端和光栅尺可动部分紧固连接，如果密封圈有泄漏，则液压缸活塞带动光栅尺可动部分向左移动，把光栅尺移动的相对位移量，转化为向 PLC 发出的脉冲数，由 PLC 程序可以计算出密封圈泄漏量。

其他往复寿命试验机与上述结构相类似，只是在安装产品的部件上略有差

异。往复密封圈可根据实际使用条件规定不同的试验条件进行寿命和泄漏试验。

3.8.4 密封圈成品的分析测试国家标准

(1) GB/T 3452.2—2007，液压气动用O形橡胶密封圈　第2部分：外观质量检验规范。

(2) GB/T 15325—1994，往复运动橡胶密封圈外观质量。

(3) GB/T 15326—1994，旋转轴唇形密封圈外观质量。

(4) GB/T 2941—2006，橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序。

(5) GB/T 5720—2008，O形橡胶密封圈试验方法。

(6) GB/T 6031—1998，硫化橡胶或热塑性橡胶硬度的测定。

(7) GB/T 528—2009，硫化橡胶或热塑性橡胶　拉伸应力应变性能的测定。

(8) GB/T 3512—2001，硫化橡胶或热塑性橡胶　热空气加速老化和耐热试验。

(9) GB/T 7759—1996，硫化橡胶、热塑性橡胶　常温、高温和低温下压缩永久变形测定。

(10) GB/T 1690—2006，硫化橡胶或热塑性橡胶　耐液体试验方法。

(11) GB/T 7758—2002，硫化橡胶低温性能的测定　温度回缩法（TR试验）。

(12) GB/T 13643—1992，硫化橡胶或热塑性橡胶　压缩应力松弛的测定环状试样。

(13) GB/T 533—2008，硫化橡胶或热塑性橡胶　密度的测定。

(14) GB/T 13871.4—2007，密封元件为弹性体材料的旋转轴唇形密封圈　第4部分：性能试验程序。

(15) HG/T 3090—1987 (1997)，模压和压出橡胶制品外观质量的一般规定。

(16) GB/T 3452.1—2005，液压气动用O形橡胶密封圈　第1部分：尺寸系列及公差。

(17) GB/T15325—1994，往复运动橡胶密封圈外观质量。

(18) GB/T 15326—1994，旋转轴唇形密封圈外观质量。

(19) GB/T 2941—2006，橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序。

(20) GB/T 5720—2008，O形橡胶密封圈试验方法。

3.9 密封条

3.9.1 概述

目前密封条产品先后被应用到门窗、机柜、汽车等各种行业，根据不同行业的要求，先后研发出了特有的门窗密封条、机柜密封条、汽车密封条等产品。这里主要介绍汽车密封条。

汽车密封条是汽车的重要零部件之一，广泛用于车门、车窗、车身、座椅、天窗、发动机箱和后备箱等部位。随着科技的发展和人们环境保护意识的加强，

对密封条的要求越来越高，除了优良的密封性与环境隔离功能外，还要求具有舒适性和装饰性，要求其美观、安全及环保等。

汽车用密封条主要是由三元乙丙橡胶（EPDM）发泡与密实胶复合而成，内含独特的金属夹具和舌形扣，坚固耐用，利于安装。

汽车橡胶密封条按复合组分可分为密实胶（单一硬度胶料或者不同硬度胶料的复合物）、海绵胶与密实胶双复合、海绵胶和密实胶与骨架的三复合及四复合和多复合等；按所在汽车部位可分为门框条、行李箱条、发动机盖条、导槽密封条、内外侧条、头道密封条、风窗密封条和其他密封条等；按密封功能可分为滑动密封、闭合密封和静态密封。密封条与车体的固定形式通常有夹紧部分固定、嵌入式固定、泡钉固定、胶黏剂或胶黏带固定。

汽车密封条的规格和结构直接由车型决定。汽车工业的快速发展，新车型不断推出，密封条的种类现已多达几千种，但基本原理和结构主要有以下几种类型。

① 门框条、行李箱条及发动机盖条，这类密封条通常由密封部分和夹紧部分组成。密封部分常见形式为海绵泡管状（单管或双管），属变化密封；固定部分为夹紧部分（有骨架或无骨架）。

② 导槽和内外侧条由于处于玻璃升降部位，这类密封条与玻璃接触部分通常表面植绒，这不仅可减少摩擦阻力、降低噪声和起表面清洁作用，而且密封唇边还起密封作用（属滑动密封）。植绒可以单面植绒，也可以双面植绒，并可以嵌入骨架。但植绒工艺相对复杂，加工成本高。随着新技术新材料的不断涌现，目前一些先进的密封条制造商已开始用一些具有比植绒性能更优良的涂层来取代植绒，这类密封条常采用嵌入式固定。

③ 头道密封条是安装在车门上的密封条，它与门框密封条配合共同起密封作用（属闭合密封），以补偿门框密封不足，这类密封条常采用泡钉安装或胶黏带安装。

④ 风窗密封条是车体与风窗玻璃之间的密封，并起固定玻璃的作用，与上述三类密封条不同的是这类密封条一经安装便始终处于密封状态，始终受张力作用，属静态密封，故这类密封条常采用嵌入式固定。

密封条性能主要由与寿命相关的一些材料性能和与使用相关的功能性能组成，通常材料性能用胶料性能表示，功能性能用成品性能表示。

(1) 胶料性能 由于汽车密封条使用条件苛刻，而且材料的性能决定了产品的使用寿命，特别是对气候的要求极为苛刻，为保证密封条在这些条件下正常工作，通常胶料的常规性能项目有硬度、拉伸强度、拉断伸长率、压缩永久变形、耐臭氧老化、耐大气老化、耐油漆性和低温性能等。

硬度、拉伸强度及拉断伸长率是橡胶材料的基本性能要求，通常对其有供货状态和热空气老化两组性能要求。根据使用状态，汽车的使用温度范围在－35～70℃。热空气老化温度一般选择70℃。

压缩永久变形是指由于密封条是利用其材料的高弹性与以车身为主的偶合件之间产生接触压力来实现对介质的密封，橡胶在压缩状态时，会发生物理和化学

变化，当压缩消失后，这些变化阻止橡胶恢复到其原来的状态，于是就产生了压缩永久变形。因此压缩永久变形是衡量密封条材料性能的一项重要指标。

耐臭氧老化及耐大气老化是指由于汽车的工作环境长期处于全天候状态，因此要求密封条在各种环境下保持一定的性能要求以及必要的使用寿命，同时必须要求选用的材料具有良好的耐老化性能。

涂料性能是指由于密封条直接安装在车体上，与车体涂料接触，涂料中各种组分游离出的物质会与密封条相互作用，加速其老化，降低其性能。故耐涂料性也是作为密封条的常规性能。

低温性能是指乙丙橡胶品种以及其硫化胶在低温使用条件下保持较好的弹性。低温性能通常用脆性温度表示，一般规定在指定温度条件下，经一段时间（一般 24h）存放后，密封条仍具有一定的弹性来表示。

(2) 成品性能 根据使用功能和安装要求，常规性能包括如下项目。

① 使用性能 压缩负荷（又称密封力）、压缩永久变形、拔出力、耐老化、燃烧性、接角性能、有机物挥发性、低温性能及涂层或植绒耐磨性和黏结性等。

② 安装性能 压缩负荷、插入力和拔出力、线性收缩。

3.9.2 密封条成品的分析测试

3.9.2.1 密封力

密封力又可以称作压缩负荷，指密封条在安装状态连续压缩时对钣金的反作用力。密封力太大将使车门关闭困难；密封力太小将影响车门的密闭性。因此正确评价密封力的大小对密封条的安装，尤其是头道密封条、行李箱盖和门框密封条、发动机舱密封条有着重要作用。该实验是将密封条安装在模拟钣金的工装上，模拟钣金的上压板以一定的速度压缩密封条，鉴定密封条在不同压缩距离所受到的力值大小。测试时密封条试样需在硫化后至少停放 16h，并且在环境温度下放置至少 8h。测试时裁取 2～5 个一定长度的试样，长度可根据不同的测试标准来确定。表 3-23 列举了三种标准对密封力试验的具体操作要求。

表 3-23 密封力试验的具体操作要求

大众标准	通用标准	神龙标准
PV 3364 试样长度：290～300mm 每组试样 3 个 硫化后至少停放 16h 测试温度：23℃±2℃ 测试速度：30mm/min PV3422 试样长度≥300mm 每组试样≥3 个 测试温度：23℃±2℃ 测试速度：50mm/min	GMW 14685 每组试样 5 个，硫化后至少停放 72h，测试前在 23℃±5℃ 至少停放 8h 测试温度：23℃±2℃ 方法一：试样长度＞200mm（边缘效应）；测试速度：30mm/min 方法二：试样长度＝100mm（无边缘效应）；测试速度：100mm/min 方法三：试样长度＜100mm（无边缘效应）；测试速度：30mm/min	PSA D41 1299 试样长度：100mm±5mm 每组试样 2～3 个，硫化后至少停放 2 周，测试前在 23℃±5℃至少停放 24h 测试温度：23℃±2℃×50%±5%RH 或－10℃±1℃或－30℃±1℃ 测试速度：10mm/min

3.9.2.2 压缩永久变形

压缩永久变形简称压变，是指密封条在一定温度和时间条件下受到连续压力后与初始高度相比的永久变化率。通常要求小于某一特定值。若压缩永久变形太大，密封条在装车受到钣金挤压后将变形，不仅影响美观，还严重影响密闭性，尤其是内外侧密封条、头道密封条、门框密封条、行李箱盖密封条、发动机舱密封条。表 3-24 列举了三种标准对压缩永久变形测试的具体要求。

表 3-24 三种标准对压缩永久变形测试的具体要求

大众标准	通用标准	神龙标准
PV3363 试样长度：65～70mm 每组 3 个试样，硫化后至少停 16h 测试条件 1：(23±2)℃×92～94/h 测试条件 2：70℃×94h 测试条件 3：90℃×22h PV3422 试样长度：≥300mm 每组≥3 个试样 测试条件：90℃×22h	GMW15564 试样长度：100mm±1mm 每组 3 个试样，硫化后至少停放 72h，测试前在 23℃ ±5℃ 至少停放 8h 测试温度：80℃±2℃ 测试时间：1d、2d、3d、7d、10d、15d GMW 14168 测试条件：(100±3)℃×(70～72)h 冷却 30min±1min 后进行测试	PSA D45 1300 试样长度：100mm±5mm 每组 3 个试样 测试条件 1：(70±1)℃×7d 测试条件 2：(70±1)℃×22h 测试条件 3：(130±2)℃×30h

压缩永久变形一般按式(3-92) 计算：

$$c(\%)=\frac{h_0-h_2}{h_0-h_1}\times100 \tag{3-92}$$

式中，c 为压缩永久变形，%；h_0 为无负荷状态下密封条的高度，mm；h_1 为压缩状态下密封条的高度，mm；h_2 为去负荷后密封条的高度，mm。

根据标准 GMW 15564，压缩永久变形还可以用密封力的变化来表示，按式(3-93) 计算：

$$c(\%)=\frac{CLD_{老化前}-CLD_{老化后}}{CLD_{老化前}}\times100 \tag{3-93}$$

式中，c 为压缩永久变形，%；$CLD_{老化前}$ 为老化前密封力值，N/100mm；$CLD_{老化后}$ 为老化后密封力值，N/100mm。

3.9.2.3 插拔力

插入力是指密封条在安装时所需的力值。若插入力太大则影响汽车的可装配性。拔出力是指密封条在安装后脱离钣金时所需的力值。若拔出力太小则影响装车的安全性。表 3-25 列举了三种标准对插拔力测试的一般要求。

表 3-25 三种标准对插拔力测试的一般要求

大众标准	通用标准	神龙标准
PV 3365 试样长度：100mm 每组 3 个试样，硫化后至少停 16h 测试条件 1：23℃±2℃ 测试条件 2：70℃×94h 插入速度：30mm/min 拔出速度：50mm/min	GMW14712 试样长度：100mm 每组≥3 个试样 测试条件：23℃±5℃ 拉伸速度：50mm/min±5mm/min	SPA D41 1483 试样长度：150mm 每组 3 个试样 测试条件：23℃±2℃ 试样测试前在 23℃±2℃下放置 4h 插拔速度均为：100mm/min

3.9.2.4 线性收缩

橡胶密封条或者热塑性密封条由于周围环境温度、湿度的变化很容易造成尺寸的变化，从而使装车不匹配，同时密封条表面也可能会出现起皱、龟裂、脆化、掉色等变化，影响美观性。表 3-26 列举了三种标准对线性收缩测试的一般要求。该试验是指一定长度的密封条在 23℃±5℃、50%±5%相对湿度的环境下放置至少一天，精确测量其长度。经过一定的温度、湿度变化后再次测量密封条的长度。线性收缩率一般应小于±1%。线性收缩按式(3-94) 计算：

$$X(\%)=\frac{L_0-L}{L_0}\times 100 \tag{3-94}$$

式中，X 为线性收缩率，%；L_0 为老化前的长度，mm；L 为老化后的长度，mm。

表 3-26 三种标准对线性收缩测试的一般要求

大众标准	通用标准	神龙标准
PV 2005 A 试样长度：200mm 100 个周期，每个周期为 12h 测试条件： 40min×23℃×30% RH 90min×30% RH×(−35～23℃) 60min×(−35)℃×30% RH 80min×50℃×80% RH 120min×50℃×80% RH 30min×80℃×30% RH 240min×80℃×30% RH 60min×23℃×30% RH	GMW 14147/(GMW 14168) 试样长度：300mm±5mm 测试条件：(80±3)℃×(166～168)h，室温×24h	PSA B296120 试样长度：1000mm±10mm PSA D47 1309 AF 方法 4 次试验

3.9.2.5 老化性

密封条在使用的过程中免不了受到光、热、臭氧等周围环境的侵蚀和影响，使密封体产生老化，影响其性能。

(1) 耐候性 表 3-27 列举了三种标准对耐候性测试的一般要求。一般来讲，耐候性要求接受辐射剂量 2500kJ/m² 或者 3000kJ/m² 时，表面颜色变化 $\Delta E\leqslant 3.0$ 或者与灰度卡对比，灰色等级≥4。并且表面无明显的粗糙、起皱、污斑、渗汗、粉化或其他明显变化。有时也进行反差对比，即强度变化、色调变化或亮

度变化，以注明颜色变化特征，试验方法见 PSA D15 5084。

表 3-27 三种标准对耐候性测试的一般要求

大众标准	通用标准	神龙标准
PV3929 试样尺寸： Xenotest 60mm×175mm Xenotest alpha 40mm×140mm Weather ometer 45mm×145mm 测试条件： 黑板温度 90℃±2℃ 干燥(50±2)℃×(20±10)% RH 辐射强度 0.6W/m^2(340nm)或 75W/m^2(300～400nm) 试验时间约 1500h PV3930 试样尺寸：同 PV3929 测试条件： 黑板温度 65℃±2℃ 干燥(35～45)℃×(60%～80%)RH 辐射强度 0.5W/m^2(340nm)或60～65W/m^2(300～400nm) 试验时间 1500～1600h	GMW14650 试样长度：100mm 每组≥5 个试样 测试条件 1：ISO 4892-1，2 黑板温度：80℃±3℃ 硼硅酸盐：0.5W/m^2 光照 102min±0.5min 后，光照喷雾 18min 测试条件 2：SAEJ 2527 A 法	PSA D27 1389 试样尺寸：68mm×(46～145)mm 每组 2 个试样 测试条件： 氙灯 0.55W/m^2，340nm 干泡温度 50℃ 未喷水期间温度 70℃ 频率 18min 喷水/102min 不喷水 PSA D47 1431 试样尺寸：133mm×(45±2)mm 每组 8 个试样 氙灯：1500W±50W 测试条件：通常将试样放在老化仪中 150h

(2) 耐臭氧性 同耐候性一样，耐臭氧性也是密封条抵抗外部环境的一项指标，具体是指抵抗臭氧破坏的能力。该试验是指密封条在一定臭氧浓度下，借助芯棒或者简易工装保持一定角度的弯曲或者一定延伸率的拉伸，老化一定时间后，通过放大镜鉴定表面变化情况（光泽、孔洞、裂纹）。表 3-28 列举了三种标准对耐臭氧性测试的一般要求。

表 3-28 三种标准对臭氧性测试的一般要求

大众标准	通用标准	神龙标准
VW2.8.1 测试条件：(25±3)℃×(60%±5%)RH×46h 臭氧浓度(1.85～2)×10^{-6} 试样绕着半径 30mm 弯曲存放，厚度低于 5mm 的试样存放时在夹紧装置上压延 20%～25%，或以 5 倍试样厚度的半径检测 DIN53509 测试条件：40℃×(55%±10%)RH 臭氧浓度：55×10^{-8}±5×10^{-8} 方法 1：延伸率为 20%，持续 48h，评价龟裂情况 方法 2：延伸率为 20%，测定龟裂前持续的时间	GM4486P 每组 3 个试样 测试条件：72h×38℃ 臭氧浓度为 100×10^{-8} 当试样暴露 24h、48h、72h 后，用 7 倍的放大镜分别鉴定是否有裂纹 GMW 14147/(GMW 14168) 每组 3 个试样 测试条件：ISO1431-1，40℃±2℃，70～72h 臭氧浓度 100×10^{-8}±10^{-8} 试样存放时弯曲到原来应变的 20%±2%	PSA D47 1100 每组 3 个试样，硫化后 16h～4 周内开始试验，试样延伸率为 20%，无臭氧光照环境中先放置 48～72h 测试条件：40℃±2℃ 臭氧浓度 200×10^{-8}±20×10^{-8} 空气流量：100～200L/min

(3) 湿热老化 表 3-29 列举了三种标准对湿热老化测试的一般要求。该试验是指密封条经受一定温度、一定湿度的循环老化后，检查其力学性能（如拉伸强度、断裂延伸率）、物理性能（开裂等）是否降低或外观是否出现变化（如泛白现象等）。

表 3-29 三种标准对湿热老化测试的一般要求

大众标准	通用标准	神龙标准
TL52345 样品的一端浸在去离子水中 测试条件 1:40℃×22h、90℃×22h 测试条件 2:DIN 53508,80℃×94h 评价前试样处理环境:(23±2)℃×15min 评价:试样有无泛白现象	GM 9200P 测试条件: −30℃ × 4h, 16℃ × 38h × 100% RH; −30℃ × 4h, 16℃ × 38h × 100% RH; −30℃ × 4h, 38℃ × 16h × 100% RH; −30℃ × 4h, 38℃ × 16h × 100% RH; 变换条件之间置于标准环境:(23±2)℃×(50%±5%)×2h 蒸汽蒸样本 30s 干燥条件:(70±2)℃×1h 随后放置在(21±2)℃×(50%±5%)RH×16h	PSA D47 1309 测试条件:18 种 例:AF 循环 (16±1)h×40℃×95%, 3h×(−20)℃ (6±1)h×100℃ 试验结束后应将试样在(23±2)℃×(50%±5%)RH×24h 评价:强度、柔软性、伸长率等 PSA D47 1979 每组≥4 个试样 测试条件: 脱脂棉布包住试样,放入聚乙烯袋内,充入去离子水,封上袋口后,放入 70℃±2℃烘箱内一定时间后,取出并在 23℃±2℃×(50%±5%)RH 下干燥 评价:试样表面是否出现白色(粉化),用灰色样卡作比较

3.9.2.6 燃烧性

燃烧性可以分为不燃型（材料不燃或是离开火焰立即熄灭）、自熄型和可燃性。该试验是指密封条沿材料燃烧速度最快的方向取样，位于乘客室最近的材料表面朝下放置，在火焰高度为 38mm 的燃烧器进行燃烧，记录燃烧时间，测量燃烧距离。根据标准 PSA D45 1333 可以对燃烧速度进行计算，自熄型燃烧速度按式(3-95) 计算，可燃性燃烧速度按式(3-96) 计算。

$$\text{自熄型(D 型)燃烧速度}\ V=L\times 60/T \tag{3-95}$$

$$\text{可燃性(E 型)燃烧速度}\ V=254\times 60/T \tag{3-96}$$

式中，V 为燃烧速度，mm/min；L 为燃烧长度，mm；T 为测试时间，s。

试样燃烧速度一般小于 100mm/min，或者燃烧在 60s 内停止，或者从开始燃烧点起燃烧部分小于 50mm，都认为符合要求。表 3-30 是三种标准对燃烧性测试的操作要求。

表 3-30 三种标准对燃烧性测试的一般要求

大众标准	通用标准	神龙标准
TL 1010 试样长度<100mm 支撑金属丝间距 10mm 第一个金属丝与开启的支撑尾端相隔 10mm 除了试样宽度<51mm 外，只有当试样在火焰中（预检）弯曲、卷起及由于燃烧不呈水平状导致不规则燃烧的情况下，才允许用支撑金属架	GM9070P 试样尺寸 100mm×355mm 燃烧器火焰在试样下端 19mm 燃烧试样的火焰从试样开口端到 38mm 点处开始计时	PSA D45 1333 每组 3 个试样 各项异性试样纵横各取 3 个 恒温箱中调节至少 24h 吸湿性强的则需调节 72h 火源的喷嘴内径为 9.5mm 火源在试样宽度方向的中心下 19mm 处 测试条件：(23±1)℃×(50%±5%)RH

3.9.2.7 接角特性

密封条接角部分通常注压生产。把一种或者两种口型的密封条事先放在模具的一端，模具提前充好一定质量的接角材料（一般为动态硫化型热塑性弹性体 TPV)。合模后，接角材料与口型材料在一定时间、一定温度下形成接角部分。在交货状况时接角部分不允许存在缝隙、孔、夹杂物、凹陷凸起、气泡、衬底、表面黏性及机械损害等制造缺陷，同时在表面质量和颜色设计上应与受到挤压的部分相匹配。在耐候试验循环后接角部分不允许有变形、缝隙、变色、连接的松释，不允许污染周围饰件。图 3-105 为接角凹陷、缝隙的不合格样例。图 3-106 为接角在表面质量和颜色与受到挤压的部分不匹配样例。图 3-107为带喷涂的接角在老化循环后污染车身钣金的样例。此外，接角部分还应具有一定的黏结强度，使其在装车过程中不开裂。表 3-31 是三种标准对接角特性测试的一般要求。



图 3-105 接角凹陷、缝隙不合格



图 3-106 接角在表面质量和颜色与受到挤压的部分不匹配

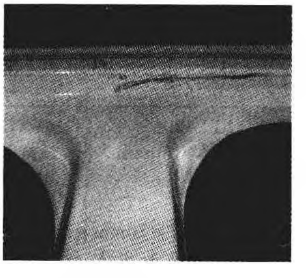


图 3-107 带喷涂的接角在老化循环后污染车身钣金

表 3-31 三种标准对接角特性测试的一般要求

大众标准	通用标准	神龙标准
TL52641 弯折弧度：20° 保持 20s 评价：不允许开裂 TL52345 测试 1：交货状况及 90℃×1h 后，弯折半径 r=30mm 评价：不允许开裂 测试 2：接角两头分别夹持 50mm，反向拉伸速度 100mm/min 评价：黏结强度≥100N	GMW15382 A 试样长度 150mm，每组 3 个试样，反向拉伸速度 250mm/min 评价：黏结强度≥150N GMW15382 B 试样长度 100mm，每组 3 个试样，垂直挂重物 1kg±0.1kg 测试条件：(90±3)℃×(60±5)min，(70±3)℃×(70～72)h 评价：不允许开裂 GMW15382 C 试样长度 500mm，每组 3 个试样，弯折半径 r=150mm，弯折弧度 180° 评价：不允许开裂	PSA D41 1560 复合成形缺口构成的连接处：试样长度 100mm 两共挤出、复合成形型材：试样长度 200mm 每组≥3 个试样 测试条件：(23±2)℃×(50%±5%)RH×(72±2)h 拉伸速度：100mm/min ± 10mm/min

3.9.2.8 有机物挥发性（VOC）

为更好地控制密封条使用的环境质量，防治空气污染，有机化合物的挥发性需控制在一定的范围内。根据标准 Q/CAF01 0300 P-224-2009，挥发性有机化合物主要是指甲醛、乙醛、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、二甲酸二丁酯、十四烯、工业邻苯二甲酸二辛酯，其浓度的评价标准分别为：＜20μg/m³、＜20μg/m³、＜26μg/m³、＜87μg/m³、＜76μg/m³、＜22μg/m³、＜22μg/m³、＜33μg/m³、＜12μg/m³。总挥发性有机化合物的浓度应＜400μg/m³。

此外，气味性的要求也是非常重要的。该实验是指试样放在气味瓶中密封，经过一定的老化环境（标准 PV 3900 中三种环境），评价其气味的变化。一般气味性要求（包含涂层气味性）不大于 3.0 即可以明显感觉到，但是不刺鼻。

3.9.2.9 耐低温性能

密封条的耐低温性可以分为两种。一是密封条和一定弯曲半径的芯棒在低温下保存一定时间后，将试样工作表面向外沿着芯轴在 5s 内弯曲 180°。观察试样是否有断裂或者表面脱落。二是密封条在低温下放置一段时间，拉伸后拉断力小于等于一定力值要求。表 3-32 是三种标准对耐低温性测试的一般要求。

表 3-32 三种标准对耐低温性测试的一般要求

大众标准	通用标准	神龙标准
TL52345/TL52065 试样尺寸：150mm×10mm×2mm 测试条件：－40℃×22h，弯曲直径 d=10mm 评价：既不断裂也无裂纹	GMW 15379 试样长度：150mm 测试条件：－30℃×30min 拉伸速度为 250mm/min 评价：要求拉断力≤15N GMW 14147 按照 ISO 23529 测试条件：(－40±3)℃×(22～24)h，弯曲半径 r=25～26mm，弯折弧度 180° 评价：试样表面无裂纹	PSA D45 1528 试样尺寸：长(40±2.5)mm×宽(3.0±0.2)mm×厚(2.0±0.2)mm 每组试样≥2 个 测试条件：(23±2)℃×5min，(－50±0.5)℃×15min 扭转测角度，以 2℃/min 升高 5℃，稳定 5min 后测角度，依次试验直至扭转角低于原始扭转角的 5°～10°

3.9.2.10 涂层/植绒

有些密封条在生产过程中，采用喷涂技术，如门洞密封条。另外一些密封条如腰线密封条，生产时采用植绒技术。不管喷涂还是植绒，都以保证密封条装车后的美观性和功能性。

(1) 涂层厚度 只有涂层达到一定厚度时，才能保证涂层的均匀性、光泽性。根据标准 GMW 15726，涂层厚度的测量可以通过电子显微镜。试样在硫化 72h 后开始试验。根据标准 DIN 50014，测试前试样应在 23℃±5℃×(50%±5%) RH 的环境下放置 24h。图 3-108 是用型号为 XTB 电子显微镜测量的密封条涂层厚度，均值为 18.08μm。

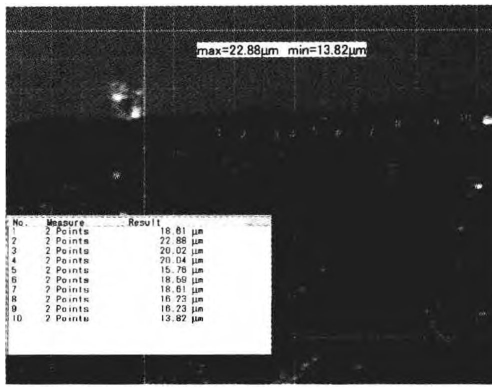


图 3-108 涂层厚度样

(2) 涂层黏附性 涂层的黏附性测试可鉴定涂层与密封条黏附的牢固性。涂层黏附性有两种方法。一种是十字切割试验法，另一种是蒸汽喷射试验。十字切割试验法是将涂层切割成间隙为 1mm 的网格，但不允许划破橡胶基材，用胶带成 45°角扯下。一般要求胶带扯下时，没有涂层从橡胶基材脱落。蒸汽喷射法验是根据标准 PV 1503，硫化后密封条在 DIN 50014-23/50-2 的标准大气中预处理 24h。蒸汽喷射口温度为 60～70℃，到试样工件的距离为 5mm，喷射角度为 45°，持续时间 20s。一般蒸汽喷射后要求密封条涂层不允许脱落。

(3) 耐磨性 涂层或者植绒的耐磨性是指试样表面抵抗某种机械作用的能力，是密封条在使用过程中受到机械磨损的重要指标之一。耐磨性试验前，硫化后的试样需停放至少 16h。该试验是将试样平放于磨损试验机上，用特制的磨头在一定质量的负荷下，以一定速度对试样进行一定次数的往复摩擦，观察其磨损程度。耐磨性分为干磨和湿磨。干磨要求将试样放置在标准温湿度环境中 16h 后进行磨损试验。湿磨要求试样在湿润状态下进行磨损试验，每隔一定循环往试样上加摩擦试液（去离子水、耐冷冻剂、玻璃清洗剂等），直至试验完成。表 3-33是三种标准对涂层耐磨性测试的一般要求。表 3-34 是三种标准对植绒耐磨性测试的一般要求。涂层磨损评定时，被摩擦部位移动行程的两端 5mm 内不作考虑，并应以三个样件中等级最低的一个试样作为试验结果。植绒产品试验结果以植绒面绒毛无明显脱落、橡胶基体无裸露为合格。

表 3-33 三种标准对涂层耐磨性测试的一般要求

大众标准	通用标准	神龙标准
VW 50129 方法 1:玻璃边缘磨损 试样尺寸:150mm×10mm×2mm 摩擦频率:(60 ± 5)次/min 行程:70mm 压力:3N 摩擦频率:(60 ± 5)次/min 玻璃板 5mm:(SAE J 673 B),r=3mm 方法 2:Crockmeter 按照 DIN EN ISO 105-X12 试样长度:150mm 摩擦头:ϕ16mm 或者 ϕ8mm 摩擦频率:(60±5)次/min 行程:100mm 循环次数:5000~10000 次	GMW 14170 按照 DIN EN ISO 105-X12 摩擦头:ϕ16mm±0.1mm 行程:≥80mm 压力:9N±0.2N 干磨法:≥100 循环 湿磨法:≥100 循环 GM 9909P 试样长度:200mm 每组 3 个试样 玻璃摩擦头:厚 4mm 边上半径:r=2.5~6mm 行程:150mm 摩擦频率:60 次/min 施加质量:1~3kg 循环次数:5000 次	PSA B15 5060 试样尺寸:70mm×(10±1)mm 摩擦工具:ϕ0.45mm×70mm 钢琴丝 施加质量:200g±2g 循环次数:10000 次

表 3-34 三种标准对植绒耐磨性测试的一般要求

大众标准	通用标准	神龙标准
PV3932 试样尺寸:220mm×30mm 摩擦头:ϕ0.5mm×20mm 划针 施加质量:1.5kg 摩擦频率:60 次/min 循环次数:500 次 PV3366 试样长度:90mm±5mm 摩擦头 1: 2.8mm,r=0.16mm±0.02mm 施加质量:250g±10g 摩擦头 2: 7.9mm,r=0.16mm±0.02mm 施加质量:500g±20g 摩擦头 3: 5.0mm ± 0.25mm, r = 0.16mm ± 0.02mm 施加质量 330g±10g	GMW 14168 按照 GMW 14125 A1 X1 摩擦头宽度:5mm 压力:5N±0.1N 行程:50mm 摩擦频率:6 个循环/min 对于密封条导槽:≥350 循环 对于密封条腰线:≥150 循环 GM9210P 试样尺寸:160mm×40mm 每组 6 个试样 潮湿环境下:(38 ± 2)℃ ×(95%±5%)×24h 溶剂环境下:将浸过试剂的白干酪包布覆盖在样品表面 5min 施加质量:500g 摩擦频率:37m/s 行程范围:100mm×10mm 10 个循环	PSA B15 5060 试样尺寸:70mm×(10±1)mm 摩擦工具:ϕ0.45mm×70mm 钢琴丝 施加质量:200g±2g 循环次数:10000 次

3.9.3 密封条成品的分析测试仪器设备

3.9.3.1 万能试验机

万能试验机也叫万能拉力试验机或拉力机，是最重要的密封条成品测试仪器之一。应用万能试验机以及辅助工装夹具可以完成密封条产品的密封力、插拔

力、密封条接角结合力、密实胶与海绵胶扯断力，以及植绒或涂层摩擦系数等多种力学性能的检测。

万能试验机主要由测量系统、驱动系统、控制系统及电脑等结构组成。万能试验机测量工作是通过试验机测量产品的位移以及变形的测量系统。测量系统包括力值测量、变形的测量、横梁位移的测量。

3.9.3.2 压缩永久变形试验设备

压缩永久变形是考察密封条产品的重要指标之一。此实验的核心试验装置是压缩永久变形试验工装，另需要辅以高度计和电热鼓风干燥箱完成试验。压缩永久变形试验工装由平行钢板限制器和紧固件组成。密封条产品不同，初始产品高度和设计压缩高度也不同，所以不同的密封条产品，需要设计加工不同的压缩永久变形工装。

3.9.3.3 耐气候老化试验设备

人工气候老化试验是模拟和强化大气中的太阳光、热、降水、湿度等因素，以求在较短的时间内获得近似于气候老化试验结果的方法。若按光源分类，目前常用的人工气候老化试验箱有氙灯型、阳光碳弧型和紧外线碳弧型三种。除光源不同，这三种类型的其余结构基本相同，主要都是由以下几部分构成。

(1) 试验室 它为试验提供一个模拟强化气候因素的特定环境。内壁由不锈钢制成，并且外衬以隔热材料作保温层。室内装有阳光型碳弧灯、积算光量计、试样转动架、试样喷水嘴和测量室内温湿度的装置等。

(2) 人工光源系统 人工光源一般装在试验室的中央，用于模拟太阳光对试样的照射。玻璃滤光器是用耐热光学玻璃制造的，其透过率在 250nm 处为 1%以下、在 320nm 处为 68%以上、在 375～700nm 处为 90%以上，以保证试样尽可能少受短波紫外线的影响。碳弧灯冷却器的作用是抽风冷却光源，以及除去一部分臭氧和碳弧所产生的挥发物。碳棒驱动机构使碳棒保持一定的距离，并保证四对碳棒轮流燃烧。

光源是人工气候老化试样箱最重要的部分。目前见于标准中采用的人工光源有碳弧灯、氙灯、水银蒸气灯、荧光灯以及多光源系统的组合灯，其中经常使用的是碳弧灯和氙灯。

碳弧灯有阳光型和紫外型两种，其光谱能量分布因发光剂、放电电压和电流而异。

紫外线型碳弧灯是较早被采用的富有紫外线的人工光源。紫外区从 300nm 处开始，在 380nm 处有最大能量，在可见光区和红外区则能量很少。弧光的色调为紫蓝色。还有 Pyrex 玻璃滤光器的紫外线碳弧灯，其能量分布很少符合规定的要求。当为了增强某些光谱区而在碳中添加金属（例如钴、锶）时，辐射可以得到改善。这种灯虽与太阳光谱的能量分布大不相同，但是作为连续光谱，其紫外线辐射丰富，加速倍数高，有一定的模拟性，是一种较好的光源。经改良而成

的阳光型碳弧灯，在280～400nm的紫外区有丰富的能量，在可见光区和红外区也近似于太阳光。在300～700nm范围内的辐照度约为370W/m^2。放电色调接近白色。因此，其模拟性要比紫外型的好得多。

紫外型和阳光型碳棒的点燃时间已从原来的24h分别延长到48h和60h，但仍然间断运转。运转时既有电能消耗，又有碳棒消耗，所以成本较高。碳棒驱动机构虽然能使碳棒之间的距离保持不变，但没有氙灯等的光通量稳定。这些是碳弧灯的缺点。

氙灯被认为是目前模拟性最好的一种光源。它在紫外区和可见光区的光谱能量分布与太阳光近似，色调呈白色。氙灯的红外线部分比较强，会放出大量的热量，导致材料发生热老化。因此，在使用大功率氙灯的情况下，通常使用冷却水，以降低试验温度。

氙灯在使用过程中辐照度特别是紫外线辐照度会随时间而逐渐减弱，给试验结果的重复性和可比性带来不良的影响。解决的方法是，在制成之后或正式使用之前先运转几十小时，除去初期的不稳定阶段；在试验过程中使用光能量自动调节装置进行补偿，使辐射照度按标准规定保持不变。现在的氙灯在电极部装有磁铁，将点灯时发生的金属蒸气收集在电极部的管内壁上，防止附着在发光部的管内壁上，因此，减少了因透过率降低所致的能量降低，把使用寿命大约延长了1倍。

(3) 试样转动架 试样转动架（或转鼓）装在人工光源的周围，下端固定在十字形转动支架上，由电机驱动回转，每分钟转1圈，以便使垂直安装的试样都得到均匀的照射。安装光量计，用于测定试样表面上所接收的光能量。用普通的黑板温度计或者可以从侧面读数的广角型黑板温度计测定试样的黑板温度。

(4) 温湿度调节装置 在新型的人工气候老化试验箱上装有黑板温度自动调节装置。它是根据直接测得的黑板温度进行自动调节的装置。把黑板温度自动调节器的感温元件与黑板温度计和试样并排安装在试样转动架上。由于光源辐射能、试样室的干球温度和空气速度的组合效应，使感温元件发生作用，把输出的信号由中空转轴中的导线经特殊接点机构送到温度控制系统中，然后根据设定的温度使空气调节阀动作，从而达到调节的目的。这样调节的结果给出了较高的精度和较小的人工操作干扰。

湿度的调节是由湿度发生器进行的。在湿度发生器中，把调节过温度的水经泵吸引加压后由喷嘴喷出。使循环空气通过这个水雾区得到湿度调节，然后从下部送入试样室中。湿度的大小由干湿球温度控制系统指示出来。

(5) 人工降雨装置 在试样转动架的内侧装有1个试样喷水器，通过降雨周期继电器、降雨时间继电器和电磁阀的控制，由4个喷嘴定期给试样进行人工降雨。

(6) 其他辅助装置 其他辅助装置有干湿球温度记录仪、电气测量仪器、喷水水压表和喷水压力调节器等。另外，人工气候老化试样箱还可附有空气加热器、水加热器、循环水净化-冷却装置和臭氧、二氧化硫等的大气污染控制器，以满足更高的试验要求。

不同的老化可以从光能、温度、降雨或凝露、湿度这几种主要气候因素进行模拟和强化的试验；采用能模拟全阳光光谱的氙弧灯来再现不同环境下存在的破坏性光波。三种不同的老化光源中，密封条成品试验最常用的是氙灯光源老化，因为氙灯老化试验箱是模拟了全阳光光谱的氙弧灯综合气候试验装置。

3.9.3.4 臭氧老化试验设备

臭氧老化试验箱是人工加速臭氧老化试验装置，国内外都有型号不尽相同的定型设备，如国产 XLB 型，日本的 OMS-LVCR 和 OMS-IVCR 系列、UVC 型等，英国的 PC-C5 型（可配 OZTC-1 浓度控制仪）和德国的 VOK 型等。其结构主要由老化试验工作室、臭氧发生器系统和臭氧浓度监测控制记录装置三大部分所组成。

(1) 试验箱 试验箱是密闭的、无光照的箱子。箱门上开设一个观察试样表面的窗口。试验温度误差控制在±2℃之内。试验室内壁、夹具、导管和结构材料等应以不易分解臭氧的材料（如铝）来制造。有些合金铝，其表面易受臭氧作用而腐蚀粉化，故须经选试而定，也可用不锈钢材料或在其表面涂上一层透明防腐蚀涂料。试样夹具和框架装配在旋转运动或往复运动的机械装置上，此机械装置以恒速的电机来驱动。进行动态拉伸试验时，带动往复运动的偏心轮是用一个频率为 0.5Hz±0.025Hz 的恒速电机来驱动的。必要时，安装定时装置，做间断性的动态试验。

(2) 臭氧发生装置系统 臭氧发生装置系统，主要包括臭氧发生器、气流控制系统、空气净化装置和热交换器等。臭氧发生器可以采用紫外线灯或者高压无声放电管。当使用无声放电管时，为了避免影响臭氧老化速度的氮氧化合物的生成，须使用氧气。臭氧发生器的温度应保持在±2℃之内。用于产生臭氧或稀释用的空气，首先须进行净化。臭氧化空气经热交换器后才输入臭氧箱中，并调节到试验所需的温度和相对湿度。

(3) 臭氧浓度测定和控制装置 臭氧浓度测定有多种测定方法：①可用化学分析法，须配备臭氧吸收瓶、化学滴定仪器等装置；②可用电化学分析法，如配备具有喷雾器吸收装置的电化学测定装置；③配备电化学法或光化学法或紫外线吸收法测定、自动控制和记录臭氧浓度的装置。

紫外光源或碘化钾液电流的变化，可以通过调节臭氧发生器的电压大小、气体流速、屏蔽紫外灯管的长度和灯数来控制；而使用高压放电管时，用调节发生器上的电压、电极尺寸或管数、氧气流速以及稀释臭氧化空气等方法来实现臭氧浓度的调节。

国产 XLB 型臭氧箱，不足之处是臭氧发生器仅采用高压无声放电管，由于电压变化、放电性能等影响，臭氧浓度变化很大且难以控制，尤其是使用低浓度条件时，更无法调节。高压放电会因空气中的氮而产生氮氧化合物，影响臭氧老化速度，因而须使用纯氧。故低浓度臭氧以采用紫外线灯产生为佳。一方面橡胶制品在实际使用环境下，臭氧浓度不高，用紫外线灯完全能满足老化试验和符合 ISO

及各国标准要求，无须造价甚高的、体积庞大的高压放电装置；另一方面，正如高空大气层中的臭氧一样，在太阳光紫外线作用下，臭氧的形成和分解构成了臭氧的动态平衡，在人工臭氧老化试验箱中，也存在类似规律，只要固定相应于试验浓度的电压电流，浓度波动很小，而且重复性很好，每天测定两三次即可，不必采用复杂的自动控制装置，便于工业产品检验和推广臭氧老化试验方法的应用。

3.9.3.5 热老化试验箱

热空气老化试验是密封条成品检测中最常用到的老化试验，考核和判断其在高温环境条件下储存和使用的适应性，试样在模拟高温和大气压力下的空气中老化后测定其性能并与未老化试样的性能予以比较。

国外制造的热老化试验箱一般装有双轴转动试样架、PID-SCR式温度指示调节器和空气置换率测定装置等。国产的老化箱有DL-401A型、DL-401B型、DL-402型和LD65-1型等多种型号。它们都是由箱体、实验室、试样转动架(或筛网式支架)、空气循环系统、加热器和温度自动控制装置等组成。目前国产新型热老化试验箱，参照国外先进技术采用高温加热仓，通过特制的布点式多风道循环结构，致使箱内温度最大限度地达到均匀，有效空间温度均匀度达到±1%，弥补了原先转盘式，放置试样有效空间小及转动时容易跌落试样的不足之处，而且大多增加了多波段程序升温、恒温、自动关机、超温报警、漏电保护等系统，以及安全可靠的二级控制保护系统。

密封条热老化试验最常使用的是电热恒温鼓风老化烘箱，电热恒温鼓风老化烘箱一般采用强制通风内循环平衡调温，加热方式多采用优质镍镉合金电加热器，以确保在每一设定点的温度恒定。

3.9.3.6 高低温试验箱

高低温冷热冲击试验箱用来测试材料结构或复合材料在瞬间经极高温及极低温的连续环境下所能忍受的程度，以在最短时间内试验其因热胀冷缩所引起的化学变化或物理伤害。

高低温试验箱有两个机组，一个为主机组，另一个为辅助机组，在降温速率较大时，两组机组同时工作，在温度保持阶段初期，两组机组依然同时工作。待温度初步稳定下来，辅助机组就停止工作，由主机组来维持温度的降温及稳定。它的制冷工作原理为：制冷循环采用逆卡若循环，该循环由两个等温过程和两个绝热过程组成。其过程如下：制冷剂经压缩机绝热压缩到较高的压力，消耗了的功使排气温度升高，之后制冷剂经冷凝器和四周介质进行热交换将热量传给四周介质。然后制冷剂经截流阀绝热膨胀做功，这时制冷剂温度降低。最后制冷剂通过蒸发器从温度较高的物体吸热，使被冷却物体温度降低。此循环周而复始，从而达到降温的目的。

3.9.3.7 磨耗试验机

磨耗试验机用于检测植绒或涂层类导槽密封条及用海绵涂层的门框密封条、

门密封条、行李箱密封条等产品在固定荷重、固定摩擦次数条件下的抗磨损性能。磨耗试验机种类较多，橡胶密封条产品用得最多的为Taber试验机和往复运动磨耗试验机。

(1) Taber试验机 Taber试验机是当前功能最好的加速磨损试验仪。选择不同的磨耗轮和附件可以模拟不同的真实磨耗情况进行不同的试验。Taber试验机的工作原理为：待测材料放在转盘上，两个磨耗轮以一定负荷压在材料上使其受磨耗。磨耗轮随样件盘转动面转动，产生相对运动和磨耗，而转动（60r/min或72r/min）过程中磨耗轮轴相对于转盘转轴的偏移产生滑移运动，从而磨耗材料。

在国际标准ISO 7784.2—97中规定了用旋转摩擦橡胶轮法测定涂层耐磨性的试验方法，即在旋转盘转速为60r/min、加压臂承载一定负荷的规定试验条件下，采用嵌有金刚砂磨料的硬质橡胶摩擦轮磨耗涂层表面，其耐磨性可分别以经规定研磨转速研磨后涂层质量损耗（失重法）的平均值或以磨损某一厚度涂层所需的平均研磨转速（转速法）两种方法表示与评价。两者相比较，失重法对试样的称重精度要求严格，但它不受涂层厚薄的影响；而转速法测定时直观方便，不需称重，但对涂层研磨厚度的测量要求甚严。国家标准GB/T 1768—79（89）中规定的方法与仪器虽然工作原理与其相同，但未对旋转盘转速做明确规定，而且试验结果只以经规定研磨转速研磨后的涂层质量损耗（失重法）的单一方法表示。旋转摩擦橡胶轮法可广泛用于涂层、镀层和金属、非金属材料的耐磨性试验，但是用作研磨的橡胶砂轮需要经常修整和适时更新。

(2) 往复运动磨耗试验机 往复运动磨耗试验机主机由试样安装台、摩擦轮、加载机构和计数器四部件构成。试样安装台采用了曲柄滑块机构，加载机构则采取了垂直流动导轨设计。德国大众技术标准TL52057、TL52417中的PV3313磨耗标准及最新TL52641技术标准中的PV3366磨耗标准，中国汽车行业标准QC/T 711—2004、国家标准GB/T21282—2007等密封条磨耗试验标准中都规定使用往复运动磨耗试验机实施试验。国产往复运动磨耗试验机，磨耗行程为0～160mm，磨耗头高度0～50mm，磨耗速度可在30～90次/min范围内根据不同标准进行调节。根据标准设定摩擦次数，并调节调速电位器，使之定位于相应的位置，待计数器达到设置的次数后设备自动停机。

3.9.3.8 燃烧试验箱

美国UL公司（Underwriters Laboratories Inc.）1972年正式提出可以分类评价塑料材料燃烧试验方法UL94。对于橡胶密封条缓燃性材料，适用UL94的水平燃烧法，按一定的燃烧速率来决定HB等级。水平燃烧试验装置主要由一个试样夹持器和一个以工业甲烷为燃气的本生灯组成。在试验时，把试片水平夹在夹持器上，然后把本生灯火焰调为蓝色，根据不同客户的标准要求调整火焰高度。用呈45°倾角的灯管火焰点燃试样的自由端，接火30s后，撤除灯具，记录火焰在试样两条标记线间燃烧传播的时间以及两标记线的距离。根据试验数据可

以计算出试样的燃烧速率。

参考文献

[1] 约翰.S. 迪克主编.橡胶技术配合与性能测试.游长江，贾德民等译.北京：化学工业出版社.2007.
[2] 约翰.G. 萨默著.工程橡胶制品.游长江译.北京：化学工业出版社，2010.
[3] 游长江等.橡胶工业手册——试验与检验.北京：化学工业出版社，2012.
[4] 张安强，游长江.橡胶塑炼与混炼：现代橡胶技术丛书.北京：化学工业出版社，2012.
[5] GB/T 531.1—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验法 第1部分 邵尔硬度法（邵尔硬度）.
[6] GB/T 528—2009 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力-应变性能的测定.
[7] GB/T 2941—2006 橡胶物理试验方法 试样制备和调节通用程序.
[8] GB/T 12832—2008 橡胶结晶效应的测定 硬度测量法.
[9] GB 1687—1983 硫化橡胶在压缩曲挠试验中温度升高和耐疲劳性的测定.
[10] GB/T 7759—1996 硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定.
[11] HG/T 3866—2008 硫化橡胶压缩耐寒系数的测定.
[12] GB/T 533—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶 密度的测定.
[13] GB/T 529—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定 裤形、直角形和新月形试样.
[14] GB/T 6031—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶硬度的测定（10～100IRHD）.
[15] GB/T 1682—1994 硫化橡胶低温脆性的测定 单试样法.
[16] GB/T 1690—1992 硫化橡胶耐液体试验方法.
[17] GB/T 7762—2003 硫化橡胶或热塑性橡胶耐臭氧龟裂 静态拉伸试验.
[18] HG/T 3321—2004 硫化橡胶弹性模数的测定方法.
[19] GB/T 3672.1—2002 橡胶制品的公差 第1部分 尺寸公差.
[20] GB/T 15254—1994 硫化橡胶与金属粘接180°剥离试验.
[21] GB/T 14837—1993 橡胶及橡胶制品组分含量的测定 热重分析法.
[22] GB/T 532—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶与织物粘合强度的测定.
[23] GB/T 15905—1995 硫化橡胶湿热老化试验方法.
[24] GB/T 15256—1994 硫化橡胶低温脆性的测定 多试样法.
[25] GB/T 9867—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶 耐磨性能的测定 旋转辊筒式磨耗机法.
[26] GB/T 3512—2001 硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验.
[27] GB/T 3511—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶 耐候性.
[28] GB/T 1683—1981 硫化橡胶恒定形变压缩永久变形的测定.
[29] HG/T 2729—95 硫化橡胶与薄片摩擦系数的测定 滑动法.
[30] HG/T 3867—2008 硫化橡胶拉伸耐寒系数的测定.
[31] GB/T 8410—2006 汽车内饰材料的燃烧特性.
[32] 林孔勇等.橡胶工业手册：第六分册.北京：化学工业出版社，1993.
[33] 张军.密封件质量体系的特殊性和解决方案.液压气动与密封，2009，(6)：6-8.
[34] 刘艳芬.橡胶O形圈的检测.润滑与密封，2002，(4)：88-91.
[35] 席宏卓.产品质量检验技术.北京：中国计量出版社，1997：38-39.
[36] 高福年等.旋转轴唇形橡胶密封圈（骨架油封）的质量控制和性能试验.弹性体，2004，14(3)：51-55.

[37] 顾伯勤，陈晔，李新华．密封材料与元件的检测与试验．北京：机械工业出版社，2008，144-160.
[38] 刘植蓉等．橡胶工业手册：第八分册．北京：化学工业出版社，1992.
[39] 黄俊敏等．基于机器视觉的轴承密封圈缺陷检测方法．湖北工业大学学报，2009，24（4）：13-15.
[40] 何斌．Visual C＋＋数字图像处理．北京：人民邮电出版社，2001.
[41] 高俊钗，雷志勇．基于小波变换的密封件边缘检测．现代电子技术，2005，207（16）：107-109.
[42] 高世一，史家顺，原所先．PLC 和组态王在 O 形密封圈耐久性性能检测控制系统中的应用．机电工程，2004，21（8）：1-4.

现代橡胶技术丛书

XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

《生胶及其共混物》

《橡胶助剂》

《橡胶补强填充剂》

《橡胶塑炼与混炼》

《橡胶压延与挤出》

《橡胶硫化》

《轮胎》

《橡胶制品与杂品》

《功能橡胶制品》

● 《橡胶分析与检验》

www.cip.com.cn 读科技图书 上化工社网

销售分类建议：橡胶

ISBN 978-7-122-14164-4

9 787122 141644 >

定价：58.00元